COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSTON RESISTANCE

Publication number: JP2002275642

Publication date: 2002-09-25

Inventor: YAMAMOTO MASATO: HARUTA YASUHIKO: AKUI

JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: 805D1/36: 805D7/14: 832B15/08: C09D5/00-

C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/07; C23C22/36; C23C28/00; C09D185/00; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C28/00; C09D185/00; C09D201/00; C23C28/00; C23C28/00;

C09D185/00; (IPC1-7); C23C22/07; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/36; C23C28/00

- European:

Application number: JP20010074919 20010315 Priority number(s): JP20010074919 20010315

Report a data error here

Abstract of JP2002275642

PROBLEM TO BE SOLVED. To produce a coated sized sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take piace of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance. SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a trainium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound compound, thanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphonic acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluoric and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH =7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

58/ 58)

【添付書類】 16 11111111

刊行物3

最終質に続く

(18) E 本歌榜介(12) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出際公務接号 特別2002-275642

(P2002-275642A) (43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

テーマコード(多考) 数等表表 FI (SI) Int CL' C23C 22/97 40075 C2 3 C 22/07 B05D 1/36 Z 4F100 BOSD 1/98 7/14 41038 7/14 4 K D 2 S B32B 15/08 B32B 15/06 4K044 C09D 5/00 7 C08D 5/99

審查辦念 未請求 毫光英の数14 OL (全 16 页) 最終頁に超く (71)出版人 000001409 (21)出版番号 \$682001-74919(P2001-74919) 際西ペイント株式会社 亞爾基尼語市特施斯32番1号 平成13年3月15日(2001.3.15) (22) 街寨田 (72) 泰聯泰 山水 支人 排去川區平梁市家八縣4丁目17番1号 到 西ペイント株式会社内 (72) 供明者 夢生 豪盛 納奈川海平城市支八線 4 丁目17等 1 号 阿 省ペイント株式会社内 (72) 帝宗帝 婦久井 西 神会川医平梁市家八卷4丁目17卷1号 翼 西ペイント株式会社内

(64) [発明の名称] 耐食性に強れた動物等を

(57) 【要約1 [38期] クロム酸蛇種、リン酸塩処理に代わるクロム フリーの下地処理別による防錆処理を施した耐食性に優 れた物味解析を提供すること。 【解決手段】下地金属材料の表面に、(A) 加水分解性 チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸 化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なく とも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて 得られるチタンを含む水性液。(B)リン酸系化含物。 金属発化水素酸及び金属催化水素酸塩から選ばれる少な (とも1種の化合物、及び(C) PH7以下で安定な水 性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処 理測による皮膜が形成され、液表面処理皮膜上に下塗り 強縮を介して又は介さずに上塗り強硬が形成されてなる 耐食性に優れた塗装顕板。

59)

【特許額求の範囲】

「路波項 I 」 下地会属材料の表面に、(A) 加水分解 性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水 務化チタン及び水酸化チタン循縮合物から選ばれる少な くとも!種のチタン化合物と過機化水素水とを反応させ て得られるチタンを含む水性液。 (B)リン酸系化合 物、金属界化水素酸及び金属剤化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1個の化合物、及び(C) PH7以下で安定 な水性有機器分子化合物を含有することを特徴とする下 他処理剂による皮膜が形成され、該下途処理皮膜上に下 強り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されて なる耐食性に関れた塗装選択。

【請求項2】 水性液 (A) が、酸化チタンゾルの存在 下で、加水分解性テタン化合物及び/又は加水分解性テ タン化合物伝統合物と過激化水流水とを反応させて得ら れるチタンを含む水性液 (A-1) であることを特徴と する請求項!に記載の意義顕板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水煮水中にチタ ン化合物を添加して製造されたものであることを特徴と する請求項1又は2に記載の塗装鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解し て水酸基になる基を含有するチタンモノマーであること を特徴とする請求項1万至3のいずれか1項に記載の途 移图形。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低縮合物が、返 水分解して水酸基になる器を含有するチタンモノマーの 価縮合物であることを特徴とする請求項1万至3のいず わか1 原に記訳の後装置板。

【翻求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T 1 ~5のアルキル額を示す)であることを特徴とする額求 項1万至4のいずれか1項に記載の建設開板。

[経成項7] 上記仮総合物が、接合度2~30である ことを特徴とする請求項1、2又は5に記載の施装網

【論求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との配合例 合が、テタン化合物10重量態に対して過渡化水梁が 〇、1~10日需量部であることを特徴とする請求項1 75至3のいずれか1項に記載の塗装乗板。

【開京項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、 縮合リン酸、縮合メタリン酸。リン酸塩、メタリン酸 塩、総合リン修造、粒合メタリン酸塩、ジルコニウム角 化水素酸、デタン売化水素酸、珪桃化水素酸、ジルコニ ウム市化塩、チタン弗化塩、珪非化塩から選ばれる少な くとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に 学型の希差関板。

【請求項 10】 化合物 (B) の配合割合が、テタンを 含む水性症 (A) の団形分1(10重量部に対して1~4 0 0 重要係であることを特徴とする請求項1 又は9 に記 鷲の像遊鏡板。

【請求項 11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポ キシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレ タン系謝器、ポリピニルアルコール系樹脂、ポリアルキ レンダリコール系樹脂、オレフィンーカルポン酸系樹脂 の少なくとも「種の搬胎から選ばれる水性有機高分子化 会補であることを特徴とする請求項1に記載の禁収額

[請求項12] 水性有機高分子化合物(C)の配合割 会が、チタンを含む水性液 (A) の類形分100 展量部 10 に対して10~2,000重量器であることを特徴とす る請求項1又は11に配載の強装顕板。

【請求項13】 下地処理対が、PH1~7の水性液で あることを特徴とする請求項1万至12のいずれか1項 に記載の塗装製板。

【請求項14】 下地金選材料の表面に、(A) 加水分 解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、 水酸化チタン及び水酸化チタン低溶合物から選ばれる少 なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応さ せて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合

20 物、金属病化水素酸及び金属病化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1種の化合物。及び(C) PH7以下で安定 な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下 助処理剤を乾燥銀序が0、001~10μmとなるよう に整布、乾燥させた後、数下地処理皮製上に下流り塑膜 を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に 優れた塗装顕板の製造方法。

「空間の葬標な説明】

[0001]

【発明の異する技術分野】 クロム酸処理、リン酸塩処 (〇名)、(式中、8は河一もしくは異なって炭素数1 30 端に代わるクロムフリーの下地処理契による結婚処理を 施した、耐食性に優れた施技製板に関する。

[0002]

【従来の技術及びその課題】従来、冷延翻板、重到系め っき顕板、アルミニウム鋼板等の金翼基対への表面処理 として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行 われているが、クロムの毒性が問題になっている。 クロ ム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩とユームの採散 の問題、掛水処理設備に多大の費用を要すること、さら には化成処理被関からのクロム酸の溶出による問題など がある。また6年プロム化合物は、IARC (Internat ional Agency for Researchon Cancer Review) 준위하 として多くの公的機関が人体に対する発着性物質に指定 しており極めて有害な物質である。

[0003]またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理 後、通常、クロム業によるリンス処理を行うためクロム 処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応 促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの 金属イオンの認出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処 iO 理方法としては、(i) 重媒雑アルミニウムを含有する

60)

水溶液で処理した後、150~550℃の温度で解熱す る表面処理方法(特公服53-28857号公報参照)、〔2〕 タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法(特別図5) -71233母公明参照)などが提案され、また、(3)更額 数ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族 カルボン酸、界面活性耐等による処理方法もしくはこれ らを組合せた処理方法が行われている。

[0005] しかしながら、(1)の方法は、この上に 並料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、ま た、(2)の方法は、蓄食性が劣り、(3)の方法は、 いずれも高温多温の芸団気に暴露された場合の耐食性が 劣るという問題がある。

[0006] また、展界数 g m以下の辞題の被膜を有す る場影系器板として、特開昭58-224174 号公報、特開昭 50-50179号公報、特開昭50-50180号公報などには、亜鉛 系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成 し、さらにこの上に表上落として有機複合シリケート被 覇を形成した防縄顕板が知られており、このものは、加 工性及び耐食性に使れた性能を育する。しかしながら、 この跡録機形はクロメート被離を有するため、前記した 20 と間様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があ った。また、この前額顕複からクロメート被脳を除いた 職板では、いまだ耐食性が十分ではない。

[0007]また。リン教権処理は皮膜形成に関与しな かったリン酸化金物がスラッジとして沈難し、このスラ ッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策 および商業処理コスト等の問題がある。

[0008]本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩 処理に代わるクロムブリーの下地処理剤による防錆処理 を施した、耐食性に優れた微波顕板を提供することであ 30

teeen3

[護頭を解決するための手段] 本発明者らは、金属用的 経剤として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合 物、金属角化水素酸及び全属角化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を 配合してなる下地処理制を用いてなる生徒調板が上記目 的を達成するものであることを見出し、本発明を完成す

るに至った。 [0010]かくして本発明によれば、 下途金属材料 40 えば、メチル基、エチル基、n-プロビル基、150-ブ の表面に、(A)加水分解性チタン化合物。加水分解性 チタン化合物低端合物、水酸化チタン及び水酸化チタン 低器合物から達ばれる少なくとも1種のチタン化合物と 済酸化水業水とを反応させて得られるチタンを含む水性 液、(B)リン酸系化合物、金属溶化水素酸及び金属房 化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び (C) PH7以下で安定な水性岩積高分子化合物を含有 することを特徴とする下途処理期による皮膜が形成さ れ、終下継承避皮障上に下塗り塗護を介して又は介さず に上塗り業態が形成されたものである耐食性に優れた塗 50 であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸釜

装置板が提供される。

[0011]

【発明の実施の形態】本常明の強装顕板は、下地金属材 料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わり に、特定の下地処理期による下地処理皮膜を形成すると ころに特徴があり、終下地包達皮膜上に下途り徐龍を介 して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に 優れた塗装鋼板を得ることができる。

[0012]まず、上記下地処理別について説明する。 [0013] 下蛛卵經經

本発明に用いられる下地処理制は、チタンを含む水性液 (A) 、リン酸系化合物、金属移化水素酸及び金属発化 水素酸塩から選ばれる少なくとも (種の化合物 (B) 及 び水性有機高分子化合物(C)を含有するものである。 [0014] チタンを含む水性液(A)

下地処理制で使用されるチタンを含む水性液(A)は、 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低級 合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ば れる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを 反応させて得られるチタンを含む水性液である。酸水性 液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来 からか知のものを確容達探して使用することができる。 【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタ ンに直接結合する地水分解性基を有するチタン化合物で あって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水 酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チ タン化合物において、チタンに結合する基の全てが如水 分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解され た水酸箔であってもどちらでも構わない。 【0016】加水分解性基としては、上記した採に水分

と反応することにより水酸化チタンを生成するものであ れば特に制置されないが、例えば、低級アルコキシル基 やチタンと位を形成する葉(倒えば、ハロゲン原子(塩 **素等**)、水素原子。碗酸イオン等)が挙げられる。 [0017] 加水分解性基として紙板アルコキシル基を 含有する耐水分解性チタン化合物としては、特に一般式 TI(OR)。(式中、Rは関一もしくは異なって炭素 教1~5のアルキル基を示す) のテトラアルコキシチタ ンが好ましい。炭素数1~5のアルキル基としては、例 tzビル藻、n-プテル基、iso-プチル基、sec-ブ テル基、Lert-ブチル装等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性器としてテタンと塩を形 成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩 化チタン、破験チタン等が代表的なものとして挙げられ

【0019】 加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記 した加水分解性チタン化合物商士の低縮合物である。該 低糖合物は、チタンに統合する基の全てが加水分解性差

3 であってもどちらでも精わない。

[0020]また、塩化チタンや磁酸チタン等の水溶液 とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応に より得られるオルトチタン種(水酸化チタンゲル)も低 総合物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低縮合物 又は水酸化チタン低縮合物における縮合度は、2~30 の化合物が使用可能で、特に第合第2~10の範囲内の ものを使用することが好ましい水性液(A)としては、 上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させるこ 10 とにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来か ら公知のものを特に制能なしに使用することができる。 異体的には下記のものを挙げることができる。

[0022] ①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに適 数化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水 素鎖はあるいはチタン酸(ベルオキソチタン水和物)水 指被(特與IRG3-35419号及U特間平1-224220号公報參

[0023] ②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性 溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を作 用させ、合成することで得られるチタニア顕形成用液体 (特別平9-71418号及び特別平10-67516号公報参照)。

【0024】また、上記したチタニア選形成用液体にお いて、テタンと塩を形成する基を育する塩化チタンや硬 麹チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ 溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれ る水酸化チタンゲルを沈澱させる。次いで水を用いたデ カンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良 く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水 素を分解除出することにより、黄色透明粘性液体を得る 30 ことができる。

[0025]上記、沈殿した該オルトチタン敷はOH間 主の集合や水泥路合によって高分子化したゲル状態にあ り、このままではチタンを含む水性液としては使用でき ない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部 が函数化状態になりベルオキソチタン酸イオンとして密 解、あるいは、高分子類が低分子に分析された一種のソ ル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分 解し、紙機強形成用のチタンを含む水性液として使用で きるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に観察原子と水 素原子しか含まな6ので、乾燥や焼成によって酸化チタ ンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾル ゲル法や協政協等の熱分解に必要な炭素成分やハロゲン 度分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的密度 の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。 [0027] ②塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化 合物水溶液に過酸化水素を加えてベルオキソチタン水和 物を形成させ、これに巡歴性物質を振加して得られた湾 港を放置もしくは対数することによってベルオキソチタ 50 縦化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

ン水和物産合体の沈乾物を形成させた後、少なくともチ タン含有原料指版に由来する水以外の溶解成分を除去 し、さらに通験化水素を作用させて得られるチタン酸化 物形成用熔液 (特殊2000-247638号及U特别2000-247639 磁小钢绘器)。

[0028] 本発明で便用する水性液(A)は、上記公 症の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることが できるが、さらに、道難化水素水中にチタン化合物を添 加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液 を用いることができる。該チタン化合物としては、約約 一般式T | (OⅡ) , (式中、Rは前一もしくは異なっ て炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される加水分 解して水酸器になる基を含有する加水分解性チタン化合 物やその派水分解性チタン化合物低縮合物を使用するこ とが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低 縮合物(以下、これらのものを単に「加水分解性チタン 化合物 a 」と略す)と過酸化水素水との混合割合は、加 水分解性チタン化合物 a 1 0 無量部に対して過酸化水素 20 換算で0.1~100素量紙、特に1~20重量部の範 囲内が好ましい。過酸化水素強厚で0、1 重量部未満に なるとキレート形成が十分でなく白橋沈殿してしまう。 一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残 存し易く計蔵中に危険な活性酸素を放出するので好まし

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に穩定 されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱 いやすさ、滋味作業性に関係する生成後の関形分の点で 好生しい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物 a を用いて なる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物 a を過酸 化水素水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20 時間反応させることにより製造できる。

[0032] 紅水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性被(A)は、加水分解性チタン化合物 a と過酸化水素 水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物 が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成 し、次いで過酸化水素が生成した水酸薬含有チタン化合 物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び通 酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得ら れたものであり、温瓶域で安定性が振めて高く長期の保 存に耐えるキレート液を生成する。従来の概法で用いら れる水酸化チタンゲルはTI-O-Ti結合により部分的 に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応さ せた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。

【0033】 加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)をBOC以上で加熱処理あるいはオートクレ ープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含 む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子移 が10 nm以下、好ましくは! nm~5 nmの範囲であ る。また、防分物液の外線は半透明状のものである。該 粒子径が10 mmより大きくなると遠線性が低下(1 μ m以上でワレを生じる) するので好ましくない。 この 分散液も間様に使用することができる。

【0034】加水分解件チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱 処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な 酸化チタン膜を形成できる。

[DD35] 加熱処理器度としては、例えば200℃以 下、特に150℃以下の温度で酸化チタン族を形成する ことが好ましい。

【0038】加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)は、上記した温度により水鉄基を若干含む非 品質 (アモルファス) の酸化チタン酶を形成する。

[0037] また、80 T以上の始熱処理をした酸化チ タン分数液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形 成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング 対として有用である。

[0038] 本発明において、水性液(A) として、さ らに、確化チタンゾルの存在下で、上記と関様の加水分 解性チタン化合物及び/叉は加水分解性チタン化合物低 総合物と議除化水素水とを販店させて得られるチタンを 含む水性液 (以下、「水性液 (A-1)」と略す) を便 用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又 は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン 化合物 a) としては、上記した一般式Ti (OR)

。(武中、Rは関一もしくは異なって炭素数1~5の7 ルキル基を示す) で迎される加水分解して水酸器になる 30 基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化 合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、新定型チタニ ア、アナタース型チタニア微粒子が水(必要に応じて、 例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性 有機解剖を含有しても構わない) に分散したゾルであ

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から 公知のものを停用することができる。終機化チタンゾル としては、例えば、(1) 硫酸チタンや硫酸チタニルな 40 どの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2) チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解し て得られるもの。(3) 巡塩化チタン等のハロゲン化チ タン誘液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化 チタン凝集物を水に分散した無定型チタニアゾルや終鍵 化チタン凝集物を焼成してアナタース型チタン微粒子と しこのものを水に分散したものを使用することができ る。無定形チタニアの発成は少なくともアナターゼの結 基化温度以上の温度、備えば、400℃~500℃以上 の温度で焼成すれば、緑皮形チタニアをアナターゼ型チ 50 晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

タニアに変換させることができる。該酸化チタンの水体 ゾルとして、例えば、TKS-201 (テイカ (株) 社 類、商品名、アナタース型結晶形、平均粒子後6 n m) . TA-15 (日産化学(株) 計解、商品名、アナ

タース型結晶形)、STS--11(石原養業(株)社 製、商品名、アナタース型結晶形)等が挙げられる。 【8041】加水分解性チタン化合物 a と過機化水業水 とを支広させるために使用する際のト記録化チタンゾル とチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99~9 9/1、好ましくは約10/90~90/10範囲であ る。 厳策比率が1/99未満になると安定性、光反応性

等数化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1 参越えると治療性が突るので好ましくない。 【0042】加水分解性チタン化合物 a と過酸化水激水 との混合割合は、加水分解性チタン化合物 2 1 0 意量部 に対して過酸化水素換算でG. 1~100素量率、特に 1~20章要那の類照内が好ましい。道整化水業換算で 0. 1 電量要未満になるとキレート形成が十分でなく日

獨沈殿してしまう。一方。100重量部を超えると未反 20 応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を 放出するので好ましくない。 【0043】 造機化水素水の過酸化水素濃度は特に限定

されないが3~30番番%の範囲内であることが取り扱 いやすざ、整装作業性に関係する生成液の固形分の点で 好楽しい。

[0044] また、水性液 (A-1) は、酸化チタンゾ ルの存在下で加水分解性チタン化合物 a を追続化水素水 と反応器第1~70℃の範囲内で10分~20時間反応 させることにより製造できる。

[0045] 水性液(A-1)は、加水分解性チタン化 合物。水湯糖化水素水と反応させることにより、加水分 解性チタン化合物。が水で加水分解されて水線基含有チ タン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸 蒸食有チタン化合物に配給するものと推察され、この施 水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こ ることにより得られたものであり、室機域で安定性が極 めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従 来の製法で用いられる水酸化チタンゲルは『1-0-7 1 結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過 酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質 的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することによ り、合成時に一部総合反応が起きて激粘するのを防ぐよ うになる。その理由は細合反応物が酸化チタンゾルの液 面に吸着され、溶液状態での高分子化を防ぐためと考え られる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を8 Q で以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行う と結晶化した酸化チタンの細微粒子を含む酸化チタン分 数誰が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結 分数液は、酸化チタン酸質粒子の粒子強が16 nm以 下、好ましくは1 nm~6 nmの範囲である。また、該 分散液の外額は半透明状のものである。 蒸粒子径が10 amより大きくなると遊療性が低下(1 μm以上でワレ を生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に

逆用することができる。 [0047] チタンを含む水性液 (A-1) は、鋼板材 料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、 それ自体で付場性に優れた緻密な液化チタン膜を形成で

* 3. [0048] 加熱処理塩度としては、例えば200℃以 下、特に150℃以下の温度で酸化チタン酸を形成する ことが好ましい。

[0049] チタンを含む水性液 (A-1) は、上記し た温度により水酸基を若干含むアナタース型の機化チタ ン脚を形成する。

[0050] 本発明の水性液 (A) としては、中でも加 水分解性チタン化合物。を使用した上記水性液や水性液 (A-1) が貯蔵安定性、樹食性などに優れた性能を有 するのでこのものを使用することが好ましい。

【QQSI】上記チタンを含む水性液(A)には、他の 類似やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。活 加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チ タン粉束等、マイカ、タルク、シリカ、パリタ、クレー 等が一例として挙げることができる。

[0052] 作金號 (B)

下地処理剤の(B) 成分である化合物は、リン酸系化合 物、金属界化水素機及び金属非化水素酸塩から選ばれる 少なくとも [種の化合物である。

リン酸、強リン酸、三リン酸、次型リン酸、次リン酸、 トリメタリン酸、二亞リン酸、二リン酸、ピロ亞リン 酸、ビロリン酸、メタ亞リン酸、メタリン酸。リン酸 (オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類 及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘ キサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の総合リン酸及び これらの塩類等が挙げられる。 これらの化合物は 1 獲も しくは2種以上組合せて使用することができる。また。 上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例え ば、リテウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等 40 の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、 リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用する ことが好ましい。

[OOS4] リン酸系化合物としては、特に、ピロリン 数ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム。テトラリン 繳ナトリウム、メタリン微、メタリン酸アンモニウム。 ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、後布斯の貯蔵安定 性又は徐陽の防調性等に優れた効果を発揮することか 5、このものを使用することが好ましい。

10 性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系 化合物に結合する後性リン酸基イオンがチタンイオンに 配位することにより両者間で錯体構造を形成していると 老えられる。

[0056]また、この様な反応は掲者の成分を単に部 合することにより容易に反応を行うことができ、例え ば、常復 (20℃) で約5分間~約1時間放置すること により、また混合物を強調的に過熱する場合には、倒え ば、約30~約70℃で約1分間~約30分間を続する

10 ことができる。 【3057】上記、金漢券化水素酸及び金属発化水素酸 塩としては、何えば、ジルコニウム弗化水素酸、チダン 発化水素酸、珪非化水素酸、ジルコニウム発化塩、チタ ン弗化塩、珪典化塩などを挙げることができる。金属弗 化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリ ウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられ るが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例 として、ジルコニウム非化カリウム、チタン発化カリウ ム、珪角化ナトリウム、理弊化カリウムなどが挙げられ 20 る。

[0058] リン酸系化合物、金属卵化水蒸酸及び金属 発化水素酸塩は1種で又は2種以上混合して用いること ができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性 液 (A) の回形分100重量部に対して、1~400重 盤部、特に10~200重量部の範囲内が好きしい。 [0059] 水性石機高分子化合物 (C)

下地処理器は、上記した成分以外に水性有機高分子化合 物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)は PH7以下で水に溶解もしくは分散した有機膨脹成分が 【0053】上記リン音系化合物としては、例えば、壺 30 凝集して沈降したり、また場路やゲル化の異常を生じる 恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の安定 に優れたものであれば従来から公知のものを使用するこ

とができる。 [0060] 水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、 水分散性またはエマルション性の形態を有するものを使 用することができる。有機高分子化合物を水に水溶化、 分数化、エマルション化させる方法としては、従来から 公知の方法を使用して行うことができる。異体的には、 有機高分子化合物として、単独で水溶化や水分散化でき る官能器(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ (イミノ) 禁、スルフィド基。ホスフィン基などの少な くとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの 官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基合 有樹脂等) であればエタノールアミン、トリエチルアミ ン等のアミン化合物:アンモニア水:水酸化リチウム、 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ会選水 織化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基合有 機能等)であれば、酢酸、乳酸等の脂肪酸:リン酸等の 鉱設で中和したものなどを使用することができる。 【0055】本発明において、上記したチタンを含む水 50 【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

時間2002-275642

は、例えば、エポキシ系拡脂、フェノール系機関、アク リル系樹脂、ウレタン系被脂、オレフィンーカルボン機 系磁能、ナイロン系磁器、ポリオキシアルキレン銀を育 する場所、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カ ルポキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロー ス、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。 [0062]上記エポキシ系被器としては、エポキシ機 際にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂;ア クリル変性、ウレタン変性等の変性エポキシ樹脂などが 例えば、エポキシ化合物と、1級モノーもしくはポリア ミン、2級モノーもしくはポリアミン、1、2級調合ポ リアミンなどとの付加物(倒えば米廃物料第39842 9 9 号明極書参照) : エポキシ化合物とケチミン化され た!袋アミノ基を有する2級モノーまたはポリアミンと の付加物 (例えば米陽特許第4017438号明細書参 説) ;エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基 を育するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物 (例えば特別昭59-43013号公報参照) などがあ

げられる. 【0063】上紀工出キシ化合物は、数平均分子量が4 00~4、000、特に800~2,000の範囲内に あり、かつエポキシ当業が190~2,000、特に4 00~1,000の範囲内にあるものが適している。そ のようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化 合物とエビルロルヒドリンとの形式によって得ることが でき、ポリフェノール化合物としては、辨えば、ピス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2-プロパン、4。 4ージヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4ーヒドロキ フェニル) ー1、1ーイソプタン、ビス(4ーヒドロキ シー tettープチルフェニル) -2、2-プロパン、 ピス (2-ヒドロキシナフチル) メタン、1、5ージヒ ドロキシナフタレン、ピス(2、4~ジヒドロキシフェ ニル) メタン、テトラ (4ーヒドロキシフェニル) ー 1, 1、2、2~エタン、4、4~ジヒドロキシジフェ ニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボ ラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系数階としては、フェノー ル成分とホルムアルデヒド類とを反応勉媒の存在下で加 40 然して付加、組合させて得られる高分子化合物を水溶化 したものを好適に使用することができる。出発原料であ る上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化 合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェ ノール化合物などを使用することができ、倒えば、2官 能性フェノール化合物として、ロークレゾール、ヨーク レゾール、n-tert-ブチルフェノール、n-エチルフ ェノール、2、3ーキシレノール、2、5ーキシレノー ルなど、3官能性フェノール化合物として、フェノー 、ル、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3、5-50 (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリ

キシレノール、ホーメトキシフェノールなど、4官能性 フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェ ノールドなどを挙げることができる。これらのフェノー ル化合物は1種で、又は2種以上混合して使用すること

【0065】上記アクリル系術器としては、例えば、カ ルポキシル基、アミノ基、水業基などの親水性の基を持 ったモノマーの単独集合体又は共重合体、親水性の基を 持ったモノマーとその他共落合可能なモノマーとの共変 好頭に使用できる。カチオン系エポキシ協議としては、 10 合体などが挙げられる。これらは、乳化蛋合、脱濁蛋合 又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂 または鉄樹脂を変性して得られる樹脂である。

【0068】上記カルポキシル蒸含有モノマーとして は、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マ レイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることが

【0067】含窯素モノマーとしては、N. Nージメチ ルアミノエチル (メタ) アクリレート、N. Nージエチ ルアミノエチル (メタ) アクリレート、Nー ロープテル

20 アミノエチル (メタ) アクリレートなどの含葉素アルキ れ (メタ) アクリレート: アクリルアミド、メタクリル アミド、Nーメチル (メタ) アクリルアミド、Nーエデ ル (メタ) アクリルアミド、Nーメチロール (メタ) ア クリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルア ミド、Nープトキシメチル (メタ) アクリルアミド、 N. Nージメチル (メタ) アクリルアミド、N. Nージ メチルアミノブロビル (メタ) アクリルアミド、N, N ージメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等の派 合性アミド類: 2-ビニルビリジン、1-ビニルー2-シフェニル)ー1、1ーエタン、ピス(4ーとドロキシ 30 ピロリドン、4ーピニルビリジンなどの芳香族含窒素モ

ノマー、コアリルアミンなどが挙げられる。 【0068】水液蒸含有モノマーとして、2ーヒドロキ シエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロビル (メタ) アクリレート、2、3ージヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート及びポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の。多価アルコールとアクリル酸災はメ タクリル酸とのモノエステル化物:上記多価アルコール とアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に 8-カプロラクトンを誘躍業合した化合物などが挙げら ns.

【0069】その他モノマーとして、メチル (メタ) ア クリレート、エチル (メタ) アクリレート、nープロピ ル (メタ) アクリレート、イソプロビル (メタ) アクリ レート、αープチル (メタ) アクリレート、イソプテル (メタ) アクリレート、test--プチル (メタ) アクリレ (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレー ト、トリデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル

レート等の炭素数1~24のアルキル(メタ) アクリレ ート:ステレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これら の化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用する ことができる。本発明において、「(メタ) アクリレー ト」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味す

【0070】上記ウレタン系型設としては、ポリエステ ルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオール とジイソンアネートからなるポリウレタンを必要に応じ てジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を 10 持つ低分子並化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長 し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に 使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公昭 42-24192時、特公昭42-24194時、特公 昭42-5118号、特公昭49-986号、特公昭4 9-33104号, 特公昭50-15027号、特公明 53-29175号公報参照)。ポリウレタン模擬を水 中に安定に分散もしくは接解させる万法としては、例え

ば下記の方法が利用できる。 【0071】(1)ポリウレタンポリマーの影響又は末 20 器に水機械、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基 を導入することにより緩水性を付与し、自己乳化により

水中に分散又は溶解する方法。 【0072】(2) 反応の完結したポリウレタンポリマ 一又は宋郷イソシアネート基をオキシム、アルコール、 フェノール、メルカプタン、アミン、素亜敏酸ソーダ等 のプロック剤でプロックしたポリウレタンポリマーを乳 化剤と機械的剪新力を用いて強制的に水中に分散する方 法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマ て分散化と高分子蓋化を同時に行う方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールと してポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオール を使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又

は常解する方法。 [0074] 上記ポリウレタン系樹脂には、前途の分散 又は溶解方法については単一方法に限定されるものでな く、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。 [0075]上記ポリウレタン系指指の合成に使用でき るジイソシアネートとしては、汚香蒸、海環族及び施跡 40 あり、共風合体中の職種を塩蒸性物質で中和することに 患のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメ チレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネ ート、3、3 'ージメトキシー4、4 'ーピフェニレン ジイソシアネート、ゥーキシリレンジイソシアネート。 mーキシリレンジイソシアネート、1.3-(ジイソシ アナトメチル) シクロヘキサノン、1、4 - (ジイソシ アナトメチル〉シクロヘキサノン。4、4 ージイソシ アナトシクロヘキサノン、4、4 ~~メチレンビス (シ クロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシア ネート。2、4ートリレンジイソシアネート、2、6- 50 対して10~2,000重量器、特に100~1,00

トリレンジイソシアネート、pーフェニレンジイソシア ネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ローフェ ニレンジイソシアネート、2、4ーナフタレンジイソシ アネート、3、3 ージメチルー4、4 ーピフェニレ ンジイソシアネート、4、4 ~ーピフェニレンジイソシ アネート等が挙げられる。これらのうち2、4ートリレ ンジイソシアネート。2. 6ートリレンジイソシアネー ト、ヘキサメチシンジイソシアネート、インボロンジイ ソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系複節の市販品として は、ハイドランHW-330、同HW-340、同HW -350 (いずれち大日本インキ化学工業(株) 製)、 スーパーフレックス100、筒150、筒ドー3438 D (いずれも第一工業製業(株)数)などを挙げること 科学参考。

【0077】上記ポリビニルアルコール機能としては、 ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであること が好主しく、なかでもケン化理98%以上の、いわゆる 完全ケン化ポリピニルアルコールであることが特に好事 しく。また数平均分子量が3,000~100,000 の範囲内にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン競を有する報節 としては、ポリオキシエチレン領又はポリオキシブロビ レン鎖を有するものが好速に使用でき、例えば、ポリエ チレングリコール、ポリプロビレングリコール、上記ポ リオキシエチレン鍵と上記ポリオキシプロピレン鍵とが プロック状に結合したプロック化ポリオキシアルキレン グリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィンーカルボン整系製器として ーを水/乳化剤/銀伸長弱と混合し機械的剪斯力を用い 30 は、エチレン、プロビレン等のオレフィンと重合性不能 和カルボン酸との共業合体の、及び該共業合体の分散液 に重合性不断和化合物を加えて乳化薬含しさらに粒子内 架構してなる推衡型の2種から遊ばれる少なくとも1倍 の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

[0080] 上記共重合体のは、オレフィンと (メタ) アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種 又は2種以上との共産合体である。該共産合体Dにおい ては、終不能和力ルボン酸の含有量が3~6 0 萬澄%、 好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当で

より水に分散できる。 [0081] 上記機能のは、共進合体のの水分散液に、 **厳合性不飽和化合物を加えて乳化煮合し、さらに粒子内** 製権してなる契機機関である。該重合作不能向化合物と しては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系表 間の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1 種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

[0082] 水性有機高分子化合物(C)の配合割合 は、チタンを含む水性液(A)の固形分100億量部に ①重量部の範囲内が後の安定性、防食性などの点から好 ましい

[G 0 8 3] 下途知識額は、中性もしくは酸性領域で安 定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範 選が好ましい。

[0084] 下地処理別には、必要に応じて、別えば、 上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防薬剤、物 蘇朝(タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールな ど)、智色類料、体質順料、防熱類料などの顔料類など

を含有することができる。 (g 0 8 5] また、下地処理制には、必要に応じて、例 まぼ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコー ル、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等 の鍵水性控制で発露して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗物顕板について芽細に設 悪する。

[0087] 建級銀板

本発明の塗装顕板に用いられる下地金属材料としては、 特に創現されるものではなく、例えば、冷延製板、溶除 京都的っき調整、電気運動めっき網接、鉄一亜鉛合金め 25 っき継板、ニッケルー亜乳合金めっき類板、アルミニウ ムー亜鉛合金めっき端板(例えば、「ガルバリウム」、 「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっ き鐵板〉、アルミニウムめっき業板、アルミニウム板な ドを挙げることができる。また、下途金属材料としては 通常無処理のものが適しているが、クロム酸塩処理。リ ン幾乎鉛処理、複合酸化膜処理などの化成処理を施した ものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理制 を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

[0089] 下地処理制は、下地金属材料(組み立て5 れたものであっても満わない)上に、それ自体疑知の強 装方法、例えば、提議塗装、シャワー登装、スプレー堂 締、ロール建設、業務建設などによって業装することが できる。下地処理別の乾燥条件は、通常、薬材到遊園高 温度が約60~250℃となる条件で約2秒から約30 分割収益させることが好選である。

[0090]また、下地処理剤の乾燥被凝凝率としては 透常、0.001~10 μm、特に0.1~3 μmの範 医が好ましい。G. GOlgm未満になると、耐食性、 耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表 **磁気振駆が刺れたり加工性が低下したりするので好まし** 1260

【3691】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介し て、又は介さずに上塗り塗腰が被覆される。下塗り塗 点、上除り除料の種類による制限は特になく、目的に応 じて遠直選定すればよい。例えば、豫料組成物は、その 形態から認即問題具、水性製造料、粉体型塗料などに、 その硬化方式から焼付け硬化製造料、光硬化型造料、常 ・変型塗得などに、また、強料組成物を塗布、乾燥して得 50 透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A

られる徐溥の外観から、着色像料、メタリック像料、ク リヤー塗料などに分類できるがいずれら使用することが できる。

【0 0 9 2】上塗り塗練は、1 コート 1ペーク型であっ てもよいが、2コート1ペーク、2コート2ペーク、3 コートトペーク姿質知の方法が利用でき、下塗り体膜の 上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。 [0093] さらに、適常の英紙を目的とした上像り途 料以外に、潤滑性、耐指紋性など機能性を有する有機被

複制を上独りとして流布することもできる。 [0094] 強装鋼板の用途は、器材用、家電用、自動 車用、佐用など従来施施覇板を使用している用途には、 特に制限なく使用でき、下張り塗料、上重り塗料の塗装 はその用金、被物物の形状などによって適宜選定すれば よい。例えば、成形されたものに塗装する場合には、ス プレー、ハケ、衛着等が強しており、また、プレコート 塗装鋼板等板状のものに塗破する場合には、ロール塗 禁、カーテンプロー業装などが好適に用いられる。

[0095]

[発明の効果] 本発明は、上記した構成を育することか ら以下の効果を生じると考えられる。

[0096] 本発明において、上記した構成を有する下 操処理測定。領えば顕板等の金道器材に強強、加熱して 下地処理被膜を形成することにより、下地処理剤を構成 する (B) 成分であるリン酸系化合物、金属海化水業 酸、金属非化水素養塩などは金属のエッチング剤として 作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高 分子化合物 (C) とにより、素材との密着性に優れ、酸 素透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるもの 30 と推測され、極めて高い勃食性および耐久性を持つ強度

製版が得られる。 [0097]

【実施列】以下、実施消及び比較例を挙げて本発明をさ らに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそ れぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明 は以下の実施別に制限されるものではない。

[0098] 子女ン系水性液の製造

表表例1

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccと した溶液にアンモニア水(!:9)を増下し、水酸化チ タンを沈殿させた。 落留水で洗浄塩、通酸化水素水30 名納権を10cc加えかき継ぎ、チタンを含む黄色半透 図の払付のある研形分2%のチタン系水性液(A1)を 得た。

[0099] 製造例2

テトラ180-プロポキシチタン1日部と180-プロバ ノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱 イオン水1日日即の混合物中に20℃で1時間かけて流 押しながら渡下した。その後25℃で2時間無成し黄色

(10)

特別2002-275642

17

2) を得た。
[0100] 製造例3

【U・100】 ※20073 テタン系水性源(A 2)の製造例のテトラ150-プロ ボキシチタンの代わりにテトラn-プトキシチタンを使 用して同様の製造条件で関形分2%のチタン系水性液

(A3) を得た。 [0101] 製造倒4

「アクリル ボキシチメン系化金(A 2)の製造例のテトラiso-プロ ボキシチタンの代わりにテトラiso-プロボキシチタンの3 遺体を使用して両体の製造条件で順形分 2 %のチ 返過勢り 進件接機

[0102] 銀遊祭5

ナタン系水性版(A Z)の製造例において過酸化水溝水 を3倍量用い50℃で1時間かけて鎖下しさらに60℃ で3時間飛成し目形分2%のチタン系水性液(A 5)を 得た。

[0103] 製造附6

ナタン系水溶液(A3)を95でで6時間加熱処理し、 白質色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A8) を得た。

[0104]製造例7

テトラ i s o 一プロポキシテクン 1 0 割と i s o 一プロ トトラ i s o 一プロ (メ) 点。 能化チメングル) を 5 部 (国历分) 3 0 外通 能比大乗 が 1 の、脱イオン水 1 0 形面溶合物 中に 1 0 でで 1 時間がで 代票 i とから 海下 たた。その第 0 で で 2 時間熱化 | 資金過剰の少し粘性のよる間等分 2 8のテタン派大陸 i k 7 1 を発た。

[0105] アクリル製造の製造

製造例3

過度が、股押級、冷率器、海下ロートを借えた11の四 ツロブラスコに、イソプロビルアルコール18 05巻 入 れ、 業業産後の後、 フラスコ内の選択を5 8 でに実際 し、エチルアクリレート14 0 個、メチルメタクリレー ト8 8 度、スチレン15 版、 Nーロープトキンメチルア クリルアミト15 版、 2 ーヒドロキンエチルアクリレー ト3 8 感及びアクリル優 2 4 郷よりなる 基準体温合物 を、2、2~ ― アゾビス(2、4 ― ジメチルジンロニト リル) 6 部よりなる超端とともに約2時間を要して調ぎ する。 海下株子後四周度で、きらに5時間を取びを明かる と富全学がほぼ」0 0 %、原窓分替の 3 %、軽面前 6 7 の機心連邦と取断形容が得られる、の機能が落らる 原に使いたりメチルアミノエタノール 1 0 8 部を組合 し、加水低十分に提けすることによって四部分 3 0 %の アシリルを膨水分離数(6 1)を得た。

18

[0106] アミン教性工ポキン民態の製造

868N9

選手提高、選取冷却性、温取片、組分薬下を固定を信えた 反応差徴に、エピコート10の19ング (ジェル化学)は 反応差徴に、エピコート10の19ング (ジェル化学)は 返エボキン部間: 分子目3、750)1、830g (①、5年の)とメデルインプチルグ・トンペキンレンー レノ1(風景山)の場合設1、000多を加えたを、 選挙が振乱、均一に防寒した。その後700まで作品 に 独社前下延載か分以上がグロープロバールの)で ミン70gを20分配を受けて10下した。この間、反応 起催を70でに受けれた。 海下鉄 120でで30 超低等70でに受けれた。 海下鉄 120でで30 のフェン変性・ボキケ衛高を得た。得られた部間、の フェン変性・ボキケ衛高を得た。得られた部間、の かに関手することによって、風形分30%のフェン条性 エギャン被振かが強度(で2)を残り

[0107] 下地级理制の製造

【0103】下地処理別S2-S11 (業務専用)及び 下地処理別H1-H3 (比較限用) 表1に示す配合以外 は上記下地処理別S1の影正例と開催にして各下地処理 報を得た。

[0109]

(表1)

68/ 68)



(後1)が元月5からマー月5-105: 2うし社製、ボリビニルアルコール、国際分: 0%

【0110】試験塗板の作成

施設方法(1) 実施例1~11及び比較例1~3

新聞が、1 (以の1340)、0 類別の、6 mm、片面のゆっき付着量 2 0 g / m[®] の電 気無動かっき解板を脂肪化浄液、その上に上皮を1 に示 アド型処理形で発酵原砂の、3 pm かなるように塗接 し、1 5 分間でPM T (解析の最高財産組度) が1 0 の で得られた各効理反上に、コスマー2 0 5 の (相密ペント) (表) 副、解析名、アクリル/シリカ接合化制造 形 を散態関係が3 gm となるとう企業し、2 0 分間で PMT 1 2 0 でになる条件で焼き付けて各純軟質を作成した。

[0111] 得られた各試験建版に耐食性及び上層業限 の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示 す。試験は下記の試験方法に従って行った。

- [0112] 前食性:試験電振の端面部及び裏面部をシールした試験塗装に、JIS 22371に報度する塩水機器試験を240時間まで行い、J20時間経過時及び240時間まで行い、J20時間経過時及を下記器様により終着した。
- a:白頭の発生が認められない、
- b:白糖の発生程度が推進面積の5%未満。
- c:白額の発生程度が整膜面積の5%以上で10%未

- 前、 d:白葉の様生程度が健康面積の10%以上で50%未
- 漢、 ・: 白鷺の毎年報度が整階開催の50%以上。
- - 記基準により評価した。 a:上層塗履の刺激が全く認められない。
 - 3、上海塗膜の刺離が1~2個配められる、
 - c:上層金膜の剝離が3~10個認められる。
 - d: ト署全部の制能が10個以上認められる。
 - [0114]
 - (表2)

締雛2002-275642 (12) 27 23 REFER PHIN 11

[0] [5] 建碳万法(2)

実施例12~22及び比較例4~6 振導0.4mm、片面のめっき付着盤120g/m'の 溶験圧縮めっき業板を旅游洗浄後、その上に上記下地処 理剤を乾燥環即がり、3μmとなるように塗装し、10 秒間でPMT (胸板の最高到速温度) が100℃となる 20 条件にて処理版を作成した。ついで、この処理板上にK Pカラー8000プライマー (関語ペイント (株) 載、 変性エポキシ系業料) を乾燥液原が5gmとなるように 登載し、20秒間でPMTが210でとなる条件で塗漆 を形成し、ついでこのプライマー被撲上にKPカラー1 580ホワイト (関語ペイント (株) 製、ポリエステル 樹脂系塗料、白色)を乾燥腹厚が15μmとなるように 遺跡し、40秒間でPMTが215℃となる条件で探付 けて上層塗積を有する各数数塗板を作成した。 これらの 試験塗板について、上層盆膜の密着性、耐食性及び震器 30 d:クロスカットからの片機ふくれ機が5mm以上。 性の試験を行った。その試験結果を後配表3に示す。各

試験は下記の試験方法に従って行った。 [0 | 1 6] 上層協科の密着性: 雑頭面にナイフにて素 地に達する政務各! 1本の協を碁盤目状に入れて1 mm 角のマス目を100億作成した。この募扱目部にセロハ ン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の

- 上層造器の剥離程度を下記基準により評価した。 a:上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b:上海途線の刺離が1~2個認められる、 c:上海性膜の刺媒が3~10億認められる。
- d:上層強額の別離が10個以上認められる。
- 【0:17】耐食性:70×150mmの大きさに切断 した、上層途限を有する試験塗板の場面部及び裏面部を シールした後、試験塗板の上部に4 T折り曲げ部(強度 面を外類にして0、4 mm岸のスペーサー4枚を挟んで 180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験億板の下 部にクロスカット部を設けた塗装板についてJISZ2 371に規定する塩水機器試験を100日時間行った。

試験後の塗装板における、4 T折り曲げ部での白錆の発 生程度、クロスカット部のふくれ幅。一般部(加工。カ ットのない中央部) のふくれ発生程度を下記基準にて評 値した。

- [一般部のふくれ発生経緯]
- a:ふくれの発生が認められない、
- もこわずかにふくれの発生が認められる。 c:かなりのふくれの発生が認められる。
- d:著しいふくれの発生が認められる。
- [クロスカット部のふくれ幅]
- a:クロスカットからの片鎖ふくれ幅が1mm未満、
- b:クロスカットからの片似ふくれ幅が1mm以上で2 mm未满、
- c:クロスカットからの片側ふくれ機が2mm以上で5
- mm未満。
- [4 T折り曲げ部での白錆の発生程度]
- a:白錆の発生が認められない。
- b:白髭がわずかに発生、
- c:白菇がかなり発生、
- d:白錆が著しく発生。
- 【0118】新湿性:上層塗膜を有する試験塗板の凝固 部及び裏面部をシールした試験塗板を、1 1 S X 5 4 00 9、2、2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験 機ポックス内の温度が49℃、相対拠度が95~100
- 40 %の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試 験強板の塗器のふくれ発生程度を下記基準により計価し
 - a:ふくれの発生が認められない、
 - b:わずかにふくれの発生が認められる、
 - c:かなりのふくれの発生が認められる、
 - d:著しいふくれの発生が認められる。
 - [0119]

 - [#3]

(33)

披腿2月02-275642 24

	L		沒方法(2			
	下地型理測	上層塑料		耐度性		1123
	No	の密着性	一般3	クロスカット部	418 7 S	
美美到12	SI	A	a	3	b 1	Ř
光谱例13	52	a	a	ъ	b 1	2
美麗寶 14	\$3	à			4 1	3
美語別15	54	a	8	2	ь	8
美丽别16	55	ā	4	1 2	В	- 6
英语 17	58	9.		3	ь	b
星振列18	57	8	à	3	b	2
28919	82	2	8	5	b	2
# 89 20	SB	a	8	В	ь	- 8
美海621	219	8	3	5	5	- 2
至面到22	211	а	2	4	3	a
生成9 4	HI	c.	4	a	G	В
左聲明 5	H2	2	*	4	0	ь
上班多 6	H3	6	4	6	6	b

[0120] 动脉方法(3)

実施例23~33及び比较例7~9

板率0. 8 mm、片面のめっき付着量20 g/m の電 領亜鉛めっき関板を脱筋洗浄後、その上に上記表1に示 す下地処理剤を破壊深厚がO、3µmとなるように塗装 し、15秒間でPMT (製板の最高到達温度) が100 20 の業績製織中 (mm) を記載した。 でとなる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ホ ワイト (禁西ペイント (株) 製、熱硬化型アクリル樹脂 塗料、白色) を乾燥薬剤が30 μmとなるように塗装 し、150℃で20分開焼き付けて各試験塗板を作成し

- [0]21]得られた各試験塗板について、耐食性及び 遠漢の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表4 に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。
- [0122] 塗膜の密着性:塗痕源にナイフにて素地に 達する接接各1:本の資を基盤目状に入れて1mm角の 30 a:クロスカットからの片刻ふくれ揺が1mm未満。 マス目を100個作成した。この基盤目部にセロハン粘 着テープを密着させて瞬時にテープを繋がした際の上層 旅院の到着程度を下記基準により評価した。
- a:上層金膜の剥離が全く認められない、
- b:上勝衛隊の剝離が1~2個型められる、
- c:上醫塗膜の剥磨が3~10側認められる。
- d:上層階級の剥離が10億以上認められる。

- 【0123】耐含性: 試験塗板の機関部及び裏面部をシ 一ルした試験関格に、JIS 22371に規定する塩 水積霧試験を240時間まで行い、一般業膜師の錆の程 度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評 価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした後
- [一級郎の白籍発生程度]
- a:白鱗の発生が認められない、
- b:白錆の発生程度が塗膜面接の5%未満。
- c:白錆の発生程度が塗護面積の5%以上で10%未
- d:白錆の発生程度が塗頭面積の10%以上で50%未
- e:白鱗の発生程度が後期面積の50%以上。
- [クロスカット部のふくれ報]
- b:クロスカットからの片側ふくれ様が1mm以上で2 mm未満、
- c:クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5 加加未溢.
- d:クロスカットからの片側ふくれ程が5mm以上。
- [0124]
- (差4)

			2 × 2	V 707 A 12	
	下地級經濟 No	変異の 密療性	一股部	がませ	2023分别/5-7、例数
W # 23	S!	A	3	; b	2.0mm
医斯德 24	S2	a	- 8) b	2.0
F#W25	\$3	a			1.0
李素朝26	\$4	8	4	3	1.5
業務別27	\$5	8	8	<u> </u>	2.5
*#W128	\$6	8	3		1,0
** M29	S7	3	3	1 2	2.0
2 3 43C	SB	3	4	b	2.0
##W31	53	ā		ь	3.0
¥8032	\$10	R	2	b	2.5
XRW33	511	a	2	à	1.0
+500 7	HI	6	4	6	10.0
HW#8	H2	6	3	8	7.9
- St. 30-4-2-					5.0

[0125] 建胺方法(4)

第班例34~44及び比較例10~12

厚さ0、27mmの#5182アルミニウム板に謝粉洗 浄後、その上に上記表1に示す下地処理別を乾燥額厚が O、3 pmとなるように微装し、15秒間でPMT15 Oでとなる条件で焼付けた後、エピコート 1 O O 9 (ジ 20 ×:缶葉に著しく繋が認められる。 ャパンエポキシレジン社製、ピスフェノールA型エポキ シ樹脂、エポキシ尚量3,500、数平均分子量3,7 50) 80部、ヒタノール4020 (日立化成工業社 製、フェノール機器)20部、リン酸0、4部よりなる クリヤー独科を花線塗膜重量が120mg/cm²とな るようにロールコーターで塗装し、コンベア搬送式の熱 原数操作内在道路させて統付け試験塗板を得た。操付け 条件は、PMTが240℃、乾燥炉内透過時間が20秒 間の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験 方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記版 30 ちに帰す。

[0128] 試験方法

加工性:特殊ハゼ折り整デュポン衝撃試験器を用い、差 膜面が外側になるように下部を2つ折りにした試験空板 の折り曲げ部の鎖に厚さり、3mmのアルミニウム板を 1 枚挟んで試験器に設置し、接触派が平ちな厚さ1 kg の鉄の錘を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に高 競を与えた後、折り曲げ先端部に6、5Vの電圧を6秒 期適適させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電源値

- (mA) を測定し、下記基準にて評価した。 お: 資油値が0、5mA未満。
- (): 環流値が0、5mA以上で1、0mA未満。
- △:電流値が1、0mA以上で5、0mA未満、
- x: 離胱値が5.0mA以上。

[0127] 加工部副会性:製菓プレス機を用いて試験 **並板の製薬加工を行った缶藁を、リンゴ酸2部、クエン** 酸2部及び食塩2部を脱イオン水10日期に溶解した水 溶液を充填した缶頭に巻き締め、蒸製器加工された試験 **塗板の燈膜面が内容物に投資された状態で50℃の室内** で5日間貯蔵した後、缶を切り開き缶蓋の状態を観察し 50 ×:消費量が10ppm以上。

下記基準にて評価した。

- の: 倍速に異常は認められない、
- 〇:缶茎に錆は迷められないが、揺くわずか変化が認め られる.
- △:缶騰に少し締が認められる、
- [0128] 耐災残り性(耐フェザリング性):加工部 商食性を評価する場合と関係にして試験塗板に製薬加工 を行い、この伝統を100℃の誘躍水中に10分間接張 後、金属面を下側にした状態でその蓋の間口部を上方に 引き上げるように閉口し、第口場部からの猛隊の刺激権
- を下記基準により評価した。
- ○:健康の最大剥離機が0.2mm未満、
- 〇: 後肢の最大剥離傾が0, 2mm以上で0, 5mm米
- △:塗膜の最大到際幅が0.5mm以上で1.0mm未
 - ×:金藻の最大影影雑が1.0mm以上。
 - 【0129】耐レトルト白化性:試験塗板を水に投資 し、オートクレープ中で125℃で30分間処理した抗 護の白化状態を下記基準により評価した。
- 〇:全く白化が認められない、
- 〇: ごくわずかに白化が認められる。
- △:少し白化が認められる、
- x:養しく白化が懸められる。
- 【0130】衛生性: 試験塗板と活性炭処理した水道水 とを、試験型板の塗装面積 1 c m2に対して活性炭処理 した水遊水の繋が1ccとなる割合で、動熱ガラス製ボ トルに入れ、蓋をしてオートクレープ中にて125℃で 30分間処理を行い、処理後の内容液について食品衛生 法記載の試験法に準じて、遠マンガン酸カリウムの消費 量 (ppm) に基づき、衛生性を評価した。
- 〇:消費量がIppm未満、
- 〇:消費量が1ppm以上3ppm未満。
- △:消費量が3ppm以上10ppm未満。

72)

特謝2002-275642

28

2 (0131) 接差性: 2次の試験建版 (150×5mm) の建築及を装備さしてナイロンフィルルを挟み込み、これを200で60砂能の膨化。その能200で で50砂能の近十ケイロンをが実施・接着させたものを試験性とした。本に、この試験性の1整減機強度を引受分解。(3件ペートグラブ465 ~500A) を使用して4倍が高度く200mm/产。程度200の条件で

*施定した。5回の平均値を下記基準により焊値した。
 ①:3kg/5mm以上で3kg/5mm未積。
 ム:1kg/5mm以上で3kg/5mm未積。
 [0132]
 (表)

-				7 2 (4)			
	下地处理剂 No	a I ii	加工器 耐食性	解膜性 9性	耐いか 自化性	###	接着性
美術學34	Şī	0	0	0	0	G	0
李海明35	SZ	-	0	•	Ō	0	
実態例36	33	- 6	O	0	0	0	0
英海9137	34	0	8	0	0	0	0
東新研究	85	0	0	0	0	0	0
美海939	96	0	0	0	0	0	0
₹%94C	S7	0	0	0	0	0	0
実施941	28	0	0	0	0	0	0
美海(42)	59	Ω	9	0	0	0	a
東龍等[43]	S10 I	0	0	0	0	0	0
英缩号44	311	0	٥	0	0	0	0
比較列10	HI	0	0	Δ	0	0	×
定較到11	HIS	Δ	Δ	Δ	0	0	Δ
H 123112	H3 1	0	Δ	0	9	0	Δ

プロントペーンの数で			
(51) Int. Ct. '	進別記号	F 1	1-72-1′(参考)
C O 9 D 5/08		C Q 9 D 5/08	
185/00		185/00	
201/00		201/00	
C 2 3 C 22/36		C 2 3 C 22/36	
28/00		28/00	C

(72)発明者 機械 理 神奈川県平塚市東八橋4丁目17番1号 第 西ペイント株式会社内 特別2002-275642

F 多一点(参考) 40075 AEO3 AE27 CAO4 CAO9 CA13 CASS CASE DAGE DBO2 DBO5 DROY DODE BOIG BOIL BOIR DC42 EADS BB07 EB13 EB19 8820 ER22 ER32 ER38 ER38 8839 EB51 EB56 ECO1 ECO8 EC15 EC54 4F100 AAO48 AAO58 AA218 ABULA AROSE ANDIE ANDIC ANDID ARDER AK218 AK258 AK338 AK51B AK538 AL038 BAD4 BAD7 BAIDA BAIDB CCOOC CC009 G807 G832 G848 1802 1807 JR093 1000 1003 1004 1J03 JK06 JL01 41038 8A042 BA082 CB002 CE022 CCCCC DAGS2 DBGG2 DF012 BGDG2 DMO02 DMO21 GA03 CADE GADS CALS GAL4 BAISS MA216 MA406 MA08 MA10 MAIS MAGS PALS PROS POUS 48026 AADZ AA11 AA22 BAG1 BAG3 BACK BROZ BECS CA13 CA18 CASE CASE CASE CASE CASE

CASE CASE DAGZ 48044 AADZ ABGZ BAI1 BAI2 BBG3 8804 BCG2 CAI1 CAIS CAIS CASS

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-275642

(43)Date of publication of application: 25.09,2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/07 B05D 1/36 B05D 7/14 B32B 15/08 C09D 5/00 C09D 5/08 C09D185/00 C09D201/00 C03C 22/36 G23C 28/00

(21)Application number: 2001-074919

15 03 2001

(71)Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

(72)Inventor: YAMAMOTO MASATO

HARUTA YASUHIKO AKUI JUN ISOZAKI OSAMIJ

(54) COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

(22)Date of filing:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

TICES +

ges caused by the use of this translation, and MP11 as a red, responsible for any

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original ** shows the word which can not be translated

the drawings, any words are not translated.

pound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate. The aquessly liquid containing m 1] On the front face of a substrate metalic metarial, (A) hydrolysis nature blanium

powid snd/ur a hydrokysis nature litenium compound lew condensate, and hydrogen peroxide in 3) The paint steel plate according to claim 1 or 2 wharsotesized by for aquosity liquid (A) system compeuse, metal hydrofluoric sold, and a metal hydrofluoric sold salt, And the paint h are chosen from hydroxylation thanium and a hydroxylation flamum low condensate are to react, and is obtained, (B) At least one sort of compounds chosen from a phasphoriat characterized by containing a stable apparently organia high molecular commutand by seven ss (C) PH is formed in, and it comes to form a finishing paint film, without minding through on 2.] The paint steel plate according to claim 1 characterized by being the aquesity fiquid) with which squosity liquid (A) centains the alterium which a hydrolysis nature transum danlum when at least one eart of itterium compounds and hydrogen peroxide solution pints excellent in the corrosion resistance in which the cost by the surlace treatment im 4] A paint steel plate given in claim 3 characterized by being a Humium monumer sining the radical from which a hydrolysis nature thenium compound hydrolyzes and tion are made to react, and is obtained under existence of a thankin oxide sof. ng a titanium compound and marufacturing it in hydrogen sereking solution. nder coat paint film on this surface treatment coat imes a hydroxyl group thru/or any 1 berry of 3.

m 8] A paint steel plate given in claim 1 to which bie mixed rate of a transform compound and sphose acid, a condensation metaphysphose acid, phospiate, a metaphosphate, a condensed on it?] The paint steel plate separating to clean i or 9 with which the blending ratio of cost of im 7] The paint steet plate according to think 1, 2, or 5 with which the above-mentioned fow t one sort of compounds chosen from a phosphoric axid, a metaphoric noid, condensed bgsn peroxide solution is characterized by a hydrogen peroxide being the 0.1 - 100 weight on 11] The paint steel plate according to chain I characterized by an aquosity organic high repound (3) is characterized by being the 1 - 400 weight section to the solid content 100 im 9] The paint steel plate according to claim I characterized by compounds (B) being et whate, a condensation metaphosphasphasphasphaspe, sincomun hydrofluoric acid, titansim hydrofluoric son to the titanium compound 10 weight section time/or any 1 term of 3. Jensate is characterized by being 2-30 whenever [condensation]. It section of the acuseity inquisité, containing bitanium

acterized by being a general formula (OR) T: 4 (the inside of a formula and R being the same

im 8] a paint steet plate given in clean I to which a hydrolysis nature titarium compound is

ion monomer containing the radical insur which a hydrobysis nature standard compound low r it differing and the sikys group of carbon numbers 1-5 hang shown) timu/or any 1 team of

Jensate hydrolyzes, and bacomes a hydroxyl group thruz or any 1 term of 3.

in 3] A paint steed plate given in claim 1 characterized by being the few condensate of the

http://wwwf.indl.npit.go.jp/cgi=bit/tran_meb_cgi_ejje?t=http:8,2A32F%2Fwew4.pd:.. 2503/11/12

* / www.s.ndl.impit.go.jp/cg:=bis/tranl_web_cgi.ejie?u=https%3A%2F%2Fawws4.pslis.__ 2607/11772

notecular compound (C) being an aquesty organic high matecular compound chosen from at least one your of reski of epexy system reski, phanel system reski, zoryko resm, uradians system resin polyvonyl alcohol system resin, polyalkylene giycal system resin, and ciefin-

compound, a hydrolysis nature thanken compound low cendensate, The aquosity insid centaining compound by seven or less (C) PH is applied so that deacoation thickness may be set to 0,001~ Claim 12] The paint steel plate excording to cisim 1 or 11 with widels the blending ratio of conf resistance in which a finishing paint film is made to form without minding tirough an under cost. which are chosen from hydroxylation étanism and a hydroxylation tilanium law condensate are made to react, and is obtained. (3) At least one sort of compounds phosen from a plusphoricsurface treatment agent characterized by containing a stable aquosity organic high motecular of an aquesity erganic high melecular compound (C) is characterized by being the 15 - 2,000 10 micromaters. The manufacture approach of a paint steel plate excellent in the corrosion weight section to the solid content, 109 weight section of the aquesity liquid (A) contenting Claim 14) On the front face of a substrate metalfia material (A) hydrolysis nature transum the titanium which at least one sort of titanium compounds and fivdrogen parcoalde solution acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt. And the [Olaim 13] A paint steet plate given in claim 1 to which a surface breatment agent is characterized by being the aquasity liquid of PHs 1-7 thru/or any 1 term of 12. carboxylic-sold system resin.

[ransiation done,]

paint film on this surface treatment cost sfigr making it giv.

JP, 2002 -- 275642.A (DETAILED DESCRIPTION)

and SRFHS are not reaggnaishe for any ses caused by the use of this translation

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original 33861

es shows the word which can not be banglated. the drawings, any words are not translated

ALED DESCRIPTION

aled Description of the Invention!

d of the Invention! It is related with the paint steet plate excellent in corrusion resistance it osiformed chromate treatment and restoreofing by the surface treatment agest of the mann freamismen who replaces phosphate propositing,

ity further. Mareover, marry public engines specify thi onste compounds as the carcinogen to mate treatment and phosphorioracid and processing ere generally performed, the toxicity of couption of the Prin Act.) Donystationally, as surface treatment to matel bases, such as eolid nium has been a problem. Chromate treatment has requiring great costs, a problem by the andy by making IARC (International Agency for Researchon Cancer Review) into the start. rization of the chromate func in down stream processing, and a waste-water-treatment d sheet steel, a zinc system plating steel plate, and an aluminus steel plate, sithough an of the chronic acid from a chemical conversion coat, etc. in the problem of the

3) Maraover, in phaspitano-sold zinc processing, in order to perform rinse processing by the a is a problem of waste water treatment, such as a reaction accelerator in a phosphorio-acid mic acid, while there is usually a problem of chroming after phosphoric-sold zinc processing processing againt and a metal ion, and the studge treatment by the elation of the metal ion they are yery harmful matter. a processed metal

oach (referring to JP,55-28857,6) hanted at the temperature of 350 degrees C and 150 ~ (2) r than ohrometa treatment or phasphoric seid zing processing, the art which the approach ir to JP,51-71233.A) of processing in the water solution domaining the surface treatment 4] After processing in the water solution containing (1) pale aluminum phosphate as arts to soid sto. was proposed, and combined the art or these by (3) sodium nitrites, sodium to, the imidazole, aromatic carboxylic soid, a surfectant, etc. is performed.

§) However, the supresson of (1) does not have the enough adhesion of a costing, when ting a costing on this, and the approach of (2) is infurier in corrusion resistance, and each of oaches of (3) has the problem that the corroctor resistance at the time of being exposed to 6] Moreover, as a zinc system steel plate which has the cost of the thin lift of thickness ambient atmosphere of heat and high humidity is inferior.

pound silicate cost as the maximum upper layer on this further is known by JP.58-224174.A. cability and corrosion resistance in them, However, same this rust-proofing steel piete had a ng described above. Morrover, the steel piote except this rust-proofing steel plate to a clo mai micromaters or less, the rust-proofing steel plate which used the zinc system plating (1) Moreover, the phospharic-scid compound which did not participate in cost formation 10-50179 A. and JP.50-30150 A. and this thing has the sugine performance excellent in hate cost, it had the problem of the insurance health side by do mate on similarly with phate as the base material, formed the cla mate coat in this, and icensed the organic a coat is not yet enough as correspon resistance.

is to precipitate as a studge, and phosphate processing needs to process this studge as

máusitíal væste, ætd has problems, stoch as an environmental cure and spandonnest processing resistance which performed circulate treatment and naturosting by the surface treatment 0008] The purpose of this invention is offering the point steal pists excellent in corrosion

agent of the circonium free-isnoer who replaces phosphate processing.

hydrolysia nature Utanium compound fow condensate, hydroxylation blanium, and a hydroxylation bydrofficing soid saft. And the paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which the invention for the paint steel plate which comes to use the surface treatment agent which comes to biend at least one sort of compenned chosen from the accosity liquid which postains specific titanium for condensate are made to resot, and is obtained (B) At least one sort of compounds 0010) According to this invention in this way On the from thoe of a substrate metallic material oset by the surface treatment agent characterized by containing a stable aquesity organic high acid, and a metal indrofitoric cold sail, and an aquosty organic high molecular compount being least, one sert of literium computeds and hydrogen peroxide solution which are chasen from a bleower as a rust propeller for metals, a phospheric—acid system compound, metal hydrofluoric (A) hydrolysis nature transum compound. The equasity iquid containing the thanken which at molecular compound by sevels or less (C) PH is formed in, and a finishing paint film is formed. Means for Solving the Problem! this invention persons came to complete a header and this without minding through an under cost paint film on this surface treatment cent is offered. chosen from a phosphonoracid system compound, metal hydrofluoric sold, and a metal what attains the above-mentioned purpose.

are chasen from the equality liquid (A) containing thenium, a phosphoria-acid system compound. by the specific surface treatment agent instead of chromate treatment or phosphate processing and can obtain the paint scool plate excellent in corrosion versisands by forming a finishing paint Embodiment of the Investion. The paint sixel plate of this invention has the description in the front face of a substrate metallic material at the piace which forms the sorface breatment cost 2013] The surface treatment agent used for surface treatment agent this investion contains at least one sort of compounds (B) and the equosity organic right molecular compound (C) which film, without minding through an under coat paint film on this surface treatment cost [0012] First, the above-mentioned surface treatment agent is explained.

obtained. As this squosity liquid, if it describes above, a well-known thing can be expecially used treatment again containing thousant is the agrosity lead containing the titerium which at least hydrotysis nature sitanium compound, a hydrotysis nature titanium compound law condensate, hydroxylation stankm, and a hydroxylation litanium low condensate are made to react, and is [D014] The aquosity figuid (A) centaining the titanium used by the squosity (liquis) A) surface one sert of thansas compounds and hydrogen peroxide solution which are chasen from a metal hydrofluoric and, and a metal hydrofluoric edid sait.

[6015] The above-meribosed hydrolysis rature literium compound is a tranium compound which has the hydrotysis nature medine coupled directly with titanium, and generates hydroxylation itanium by reacting with the moisture of water, a steam, etc. Merecver, in a hydrolysis nature machines or it is the hydroxyl group with which the one section was hydrolyzed, neither is thanium compound, whether all the radicals combined with utanium are hydrolysis nature without a limit from the former, choosing it suitably

above-mentioned] reacting with moisture like as a hydrolysis nature madigine, the radicals (for exensite, haloges atoms (chierine etc.), a hydrogen atom, suifate ion, etc.) which form a low-(M16) Although it will not be restricted expecially if hydroxylation tranium is generated by grade alkoxyi group, titanium, and a sait are mentioned, for example.

nambers 1-5 is shown) is desirable. As an alkyl group of carbon numbers 1-6, a methyl group, en (0017) especially as a hydrolysis nature btanism asseptind which contains a low-grade alloxyl group as a hydralysis nature machine, the tetra-alkoay (tenkin of a general formula (OR) II 4 the usade of a formula and R are the same -- or it differs and the xAyl group of carbon

JP.2002-275842,A [DETAILED DESCREPTION]

arm and a sert as a hydrolysis nature machine, a utanium chloride, suiturio-acid blanium, etc. 8] Morveyer, as a hydrotysis nature utanium compound which has the radius which forms nentioned as a typical thing

num and hydrolysis nature machines or this low condensate is the hydroxyl group with which iensatu of hydralysis nature titonium compounds. Whether all the radicals combined with 8) A hydrafysis natura titanium compound low condensate is the above-mentioned low

or solutions auch as a tranium chlorids and suffurior-sold titanium, and alkan solutions, south Ol Morsover, the stuttante sold (hydroxylation thanks gal) obtained by the reaction of me section was hydrolyzed neither is available for it.

rumania and caustic sikali of sodium, can also be used as a low concensate.

1] The compound of 2-30 is usable, and as squosity liquid (A) with desirable using the thing oxylation thanken for consensate, ' condensation] can use a stell-known thing without a espanishly from the former, if it is the aquosity liquid containing the thanks obtained by bloned hythrolysis nature titanium compound law condensate or the above-mentioned -10 millin the limits especially whenever (consensation), whenever (in the aboveng the above-mensioned Manium compound and hydrogen percents solution react. illically, the following can be mentioned

2] ** The titanyi ion hydrogen peroxide complex or titanic-acid (pel oxo-titanium hydrate) in solution (refer to JP 63-35419.A and JP 1-224220.A) which adds hydragen persade tion to the get or the soi of water transm oxide, and is obtained.

3) ** The liquid for thania film formation obtained by making hydrogen peroxide solution act. ium water solution, and the basic solution, and compounding (refer to JP.9-71418,A and is hydroxylation atenium gal manufactured from the Bearium chlonde, the suffurio-acid

han gol called an althitanic acid is settled by making litanium, the titanium chioride which 4) Markeyer, or the above-mentioned Inpuid for Ganis Han formation, the hydroxylation

the radical which forms a sait and a sulfurichand thanks when sulption, and alkali solutions, agen peroxide solution further, and carrying but decomposition removel of the successive i as anvicais and caustic alkali of sodium react. Subsequently, a vellow transparence ous liquid can be obtained by separating hydroxylation thanken gel, disping sell, adding

ion, it becames water and oxygen, and decomposes and an excessive hydrogen peroxide can romotecule chain will be in a kind of sol condition divided by law-molecular as peroxotitation paty liquid which cartains titamen the way things stand. If hydrogen peroxide solution is cultarized by OH comrade's polymentation and hydrogen band and cerapit be used as ogan peroxide by the decentation using water 5) This alt titanic acid that described above and precipitated is in the gel state glant of to this gel, a part of OH will be in a perceidation condition, the dissolution or a and now as atucastly liquid containing the thecount for mouganic film formation.

6) Since this soi contains only an oxygen stem and a hydrogen stom in addition to a thanism kim oxide, it does not need removal of a cerbon companeat required for gyralyses, such as a nuns chloride or sulfarior and thanium, and osake a ** RUOXISO titanian hydrata form, After tel process and a sulfete, or a halogan component fait can greate the crystalline tilanium sed it generates only moter and oxygen when changing with desisoation or baking to 7] ** Add a indrogen pereside to the inorganic Utanium compound water solution of a e film with a comparatively high consistency also at low temperature conventionally.

8) the aquosity liquid (A) used by this invention --- the above --- attrough the aquosity liquid ion content ray material solution at least, and a hydrogen perceide is made to ect forther. ng the precipitate of a pel oxo-titanium hydrate polymer form by leaving or heating the tion which added the askall to this and was obtained. The solution for Utanic-sold shost nation which remove dissolution components other than the water which ariginates in a is obtained (refer to JP,2000-247638,A sold JP,2000-247638,A).

ensing the triendum obtained by the well-known approach can be used, the aquosity input

compound in hydrogen peroxide solution can be used, it is desirable to use the hydrohysis nature itenates compaund which contains the eachtal which is expressed with said general formula (OR) containing the tilestum further obtained by the approach of adding and manufacturing a utanium numbers 1-5 is snown) and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group as this titlentum is 4 (the incide of a formula and R are the same --- or it differs and the slivi group of carbon compound, and its hydrolysis nature titanium compound law condensate.

especially 1 - 26 weight section to the hydralysis nature litanium compound a10 weight section unresorted hydrogen peroxide tends to remain if the 100 weight sections are exceeded, it is not peroxide conversion, chelsta termation will not be enough and will carry out nebula precipitate. these things are only hereafter abbreviated to "hydrolysis nature utanium compound a"), and 0020] The mixed rate of a hydrolysis nature intanium compound and/or its low condensate at hydrogen-peroxide conversion. If it becomes under the 0.1 weight section by hydrogenhydrogen generade solution has desirable within the limits of the 0.1 - 100 weight section. On the other hand, since active exygen dangerous during storage will be emitted that an

(0000) Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen seroxide solution is compound a can be manufactured by making hydrobysis nature titanism compound a react for 10 not limited, it is desirable that it is 3 - 30% of the weight of within the immis in respect of the unied content of generation liquid related to paint workstolity in the sage of dealing with it. minutes to 20 hours by within the finits with a hydrogen peroxide solution and a reaction (9031) Moreover, the equesty liquid (A) which comes to use hydrolysis nature thankin

dissect to winds indrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability this hydrolysis reaction and hydrogen pascude happens near the convidence, it is obtained, and temperature region is generated. Pydroxylation blanton gell used by the conventional precess is ps. tally three-dimensions-ixed by Ti-O-Ti association, and this gas assentially differs from the making hydrolysis nature thanium compound a and hydrogen peroxide solution react Hydrolyza thanium compound. Subsequently, it is imagined as what is configurated in the hydroxyl-group content titansun compound which the hydrogen peroxide generated, when the coordination by (3032) The equanty fiquid (A) which comes to use hytholysis nature alterium permound a Sy the chelate squid with which stability is equal to teng-term, very high preservation in a room with water and a hydrolysis risture bitanium opropound generates a hydroxyl-group content temperature of 1-70 degrees C.

manufactured thanken axide dispersion hand is from - from preferably, Moreover, the supearance anticle diameter securies larger than 10mm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is are obtained. At leas than 89 dagrees C. crystallization of atanium oxide does not fully progress. (0033) The therium axide dispersion inquid containing the citraline particle of the thenium axide compound a when hear-ireatment or autoclave processing was performed above 80 dagrees C Truce, the reage of filters or lets of particle distreter of a titudium odde uitrefine particle of the of these dispension liquid is a translacent-like thing. Since film formation nature will fall if this which crystalized the squesky liquid (A) which cames to use hydrolysis nature titanium

0035] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of 9036) The equality liquid (A) which cames to use hydrolysis nature litenium compaund a forms form the precise litanian oxide feln which was excellent in eithesion with itself by heat-treating (0034) The squesity Hquid (A) which comes to use hydrotysis rature Usnium compained a can Etanium exide film at the temperature of 150 degrees G or less, for example at spreading deliccation or low temperature into a steel plate ingredient. not desirable. These dispersion liquid oan be used similarly.

the sitanium oxide film of the amorphous substance (anorphous) which comains a hydroxyl group 0037] Moseover, since the titanium oxide dispersion liquid which cansed out heat-treatment of 9638) in this streetion, the squosity liquid it sixtravistes to squosity liquid (A-1)" hereafter) 30 degrees C or more can form the crystaline idenium exide film only by supplying. they are reafel as a coating material of the ingredient whose heat-treathe impossible. a little with the above-mentioned temperature

http://www.adi.npit.go.jp/cgi-bm/tran.web.cgi.elje

intering the telement which the semi-interlegists instruct extingance as the showord in help-layer ratter extending consistency of the consistency of the consistency approached solidions and to extend a single extending consistency of the consistency of the

9) The above-mentioned interium cxide sols are a nor-fixed form trans and a sol which fixe ses C or more, at least. As hydroxel of this titmism exide, TKS-201 (the TAYDA [CORP.] form itania soi and this thanium oxide aggregate which distributed in water thanson oxide sitanyl, for example, and is obtained as this titansom oxide sol. (2) What hydrolyzes organic han compounds, such as a thankin showide, and is obtained. (3) What calcingled the non-P. make, a trade name, anatase crystal form, mean particle diameter of 6mm), TA-15 (the er. What hydrolyzes ** titarium solurons: such se (1) sulfaric—sold litarium and sulfaric talization temperature of enstess, for example, the temperature of 400 depass C - 500 0) As the above mentioned titankon colds sol, a well-known thing can be used from the lituted this thing in water can be used Baking of an aniorphism thanks can transform an an Channebry company make, a trade name, anataza crystal form), \$18-11 (the jainhera see titudia particle districted in water (aquosity organic solvers, such as an alcoholic cions, such as a titanium tetracilloride, considered as the anatase bischam perseds, and phiers thank to an anatase mold thank, it it askinases at the temperature beyond the egates, auch as what hydrolyzes or neutralizes and can obtain halogenstion therium am and six alcoholic other system, may be contened if needed? ts hydrolysis nature blankim compound low condensate.

Uniqued.

If the weight ratio of the absorptional distailors analog is at the thire of using fine unique and all the weight ratio of the absorption of the a

500 [Kaisha, Ltd] kaisha, Ltd. make, a trade name, anatose crystal form), etc. ere

The size of the process of the school of the size of t

A) Alkinguja persangki pit in jargaperencende, seneministing of hypogene presende spiticini is indied 31 is devisible that it a 3" - 3" Or of the english of when the thirt is respect of the constant of properly in the ease of devisible which.

Al forecaver, accoping typol (A-1) can be memberenced by missing hypogenical structures that it also and a seneminate that the properly in the ease of the devisible which the above of a seneminate of the missing hypogenical structure that the missing hypogenical structures and hypogenical struct

the city little severables offers to provide the companion of the companio

(1048) However, the that men observed measures the selection contribution of the contr

ONE Depochals in Standerscenaries of the descriptors of the stands to those Obligators C or less of Definition oxide flam it the removature of 110 degrees C or less, for estanging. One of the other obligators is the standard or the standa

the stages traibility correston restination, aft are apposity field (X) of this intention; it is desirable to use bits fully intention; it is desirable to use bits fully and intention of the stage of

[0052] The compounds which are the (B) components of (Corrisound B) surface treatment agent as at all best one earl or purposmust sensor from a prospheric-reade system compound metal inhydeduners and said and a metal inyeducine raid said.
[6053] As the alrower-mentioned phospheric-reads bystem compound, condensed phosphoric soul.

there each, set, out the smooth-principle or each, set as a shippoint or due, sure regulations and the smooth set of the set of the shippoint or each shippoint and it for interphysiologic or each shippoint and it for interphysiologic or each, as the shippoint and a symptomic or each shippoint or each a symptomic or each shippoint or e

Togody Lipsconding to a distribution that operation removales are as a solid out property positive, sodium tropolypitosphate textific soli ocidem, a metalimospoine acid, metalizo spinicir, and ammoniam tropolypitosphate textific soli ocidem, a metalimospoine acid, metalizo spinicir, and ammoniam explosity of the positive. We marriyoshig valent of a paint life, it, is desirable to the spinicip stability of the positive. We marriyoshig valent of a paint life, it, is desirable to the view this thing plantadence aming doubten compound centalized by the desirable metalized that the marriyoshig plantadence aming doubt when the said appeals of everly metalized that the marriyoshig soid system campound configurates to thinkam into recording the conflicted with this plantajorier and a system campound configurates to thinkam into record respir, or was treat toggly; the outputy temperature 20 stages see 20 by each marriye both compount for for short it measure, is also required to the life for their state of a restrict one recent each; the armship, is also measure to outputy temperature 20 stages see 20 by each marriye both compount for for short it measure.

JP. 2002-- 275642,A [DETAILED DESCRIPTION]

s I hour iii marecver iiii file case vihere misture is overlieated compulsority iii for example, 130° it can heat tor [for 7 stock 1 minute / ii) abaid 30 minutes et atout 70 degrees C. you humbation self, *** **** sto can be mentioned, for example, As what forms the salt Joned a potassian and sodium are desirable and proposium potassum Aucride, blurion shoric and, itanium hydreficelizane seat, silicoffusie seid, a zeyenam faeridation salt, s As the above, metal hydrafluoric and an etal hydrofluoric acid saft, zincernum atel hydrofisionic adid, afthough sodium, a potassium, a lithium, ammorejum, etc., ore

ij The number of a phosphore and system compound, metal hydrofluono acid, and metal on, especially the 10 - 200 weight section to the solid cantent 100 weight sention of the ling ratio of east of a company ((f) has deay side within the limits of the 1 - 400 weight affuoric soid saits is one, or two or more sorts can be mixed, they can be used, and the this especially, for example,

ssium fluoride, so thin stitubiliscrib, potsssium situalitaride, etc. are mentioned as an

)] An squeety organic high malecular compound (C) is blended in addition to the component ucking this abnormalities of thickening or gelstion in water at seven or leas PM, it can use a e. If the organic resinces principle dissolved or distributed candenses un aquesity organic molecular compound (C), and it sediments and is excessort in the stability of the aquosity in the squosity organic (high-malecular-compound C) surface treatment agent described of the organic high molecular compound (C) itself which does not have a possibility of arty liquid (A) concerning trisnium.

peridently specifically Aqueous rains, and the functional group which can carry out [moisture 0) What has the greateit of water schibility, water-dispersion, or emulsion sature can be used screpted. A part or all of these functional groups If it is acidic resin Contouxy group content i e.c.), ethanolames amine compound (, such as triethylamine,); --- aqueeus aronenia; if it s, such as an acetic acid and a lactic acid, what was nautralized by minaral sciets, auch as a a squestry argsin's high maiscoisi companand (C). An erganic high molecular campound can ter i-tring for example, a hydroxyi group, a cerboxyi group, an amino (enino) radioal, and a te radical --- The thing and need containing at least one such such as a phosphile radiest, arfermed in water from the former as aqueous-izing, decentralization, and an approach of ng it emidsion-izs using a well-known approach. As an expand high molecular compound, oxide, and a potassium hydroxide, and basic resin (amenor-group cention) resin etc.) Falty e thing neutrelized with sikeli-metal hydroxides, such as a lithium hydroxide, a sodium indown thing from the former.

shoric acid can be used.

 As this equosity agenc high molecular compound (Q), epoxy system resin, phanol system. class maing polyamma, atc., and the haterins-izad fat class amen group as a cation system paind, an addition product (for example, refer to U.S. Pat No. 3984299 specification), epoxy 40/19438 specification); the echerification resultant (for example refer to JP59-13083A) of posy compound and the hydroxyl compound which has the Actinière-lized 1st class amino pound with the 1st class Monad or polysnine, the 2nd class Morad or polysmine, the 1 or , the resin that has polypayalkylene chan, polywing alcehol, polyglycerin, a carboxymethyl e-priestslaned epoxy system resis; modified epoxy resiss, such an acrylic denaturation and ly resin, for example, or an addition product with polyamina Clar example, refer to U.S. Pas. , actylic resist srettene syskem seso, defar-parbozyk: "acid system resis, oyson system 2) The cation system egove resin which comes to add an anime to an epoxy resin as the dose, a hydroxymethyl celiciose, hydroxyethyl celiciose, etc. are mentioned, for example none denaturation, etc. can use it suitably. The 2nd class Manod who has an epoxy

be altained by the reaction of for example, a polyphenol compound and EPIRCRORUME dime pounds. As a polyphenoi campound For example, screw (4-hydroxyphenyl) "2, 2-propane, 4, The above-mentioned epony compound has number average molecular weight within the s of 400-4,000, expecially 300-2,000, and 190-2,000 and the thing that is especially within innits of 400-1,000 are suitable for weight per opovy equivalent. Such an epoxy completed 4-dhydray banzadisanna A strew (4-nyisayoshand) -1, 1-estana a screw (4-

secupod (4-hydroxypheny) - 1, 1, 2, and 2-ethune, 4, and 4-chirydroxy diphenylsultone, a whenk nystrocyphenys -1. 1-isobutano, A screw (4-hystrocy-test-bullyphanys) -2, 2-propana, Biatzychoxy naphthyt) methane, 1. 5" ditydroxy roddichatere, Bix(2, 4"citydroxy oheny?! methane

suitably. As the above-mentioned phenol component which is a start raw material 2 functionality compound A gineral, m-cresol, m-ethybiesial, 35-xylesial, m-methaly piesial, etc. can mention sheriolic compound. 3 functionality phenolic compound, the phenolic compound of four or more ert four fotherent, p-exhibitionend, 2, 3-xylend, 2, and 5-xylend etc. as a 3 lincularity phenolic setalyst, and made aqueous addition and the high molecular compound chick is made to carry unationality, etc. can be used. As a 2 functionality phenolic compound organists. pressel, pr out condensation and is obtained as the above mentioned phenol system resin can be used aspheret A. Best-hand F. ste. as a 4 handlimality phenolic consound. The number of these (1084) What heated a phanol component and formaldshyde under existence of a reaction novotak, a cresol novokak, etc. are raised

9065] As the above-mentioned sayes reain, the homopolymer with the redical of the hydrophilic Nitrogen-containing akyl tneta) surylate, such as N and N-diethylaminoethyl (meta) surylate end W-butsay methyl (mets) acrylemide, N. and N-dinesthyl (mets) acrylemide, Polymerizetion nature N-t-butylamino ettiyi (mata) seryiste; Aeryismide, Matheoryiamide, N-mettiyi (meta) seryismide. soid, a maleio acid, a maleic arhydride, a crotonic acid, an itaconic acid, etc. can be mentioned. R-ethyl (meta) acrylamide, N-methylol(metha)acrylamide, N-methorymethyl (meta) acrylamide, (0066) As the above-mergioned carboxyl group content monorner, an scrykic soid, metracylic pahymenization, and is denaturalized and obtained in neutralization, the naposity-ned resin, or anides:2-vinytyvidines, such as M and M-dinethylanian-propyl (meta) scrytamids, N. and Mmonomer capolymerizable in addition to that, etc. are mentioned, for example. These are an aroperty of a cartisaxyl group, the amete group, a hydroxyl group, ato, of a monomer or a copolymen, the copolymen of a monomer with the radical of a hydrophilin propert, and a [5087] As a nitroger-containing monumer, N and N-timetinylaminosthyl (meta) sorylate. emusion polymerization, a suspension polymenzation, or resin that carnes out solution charolic compounds is one, or two or more sorts can use them, mixing, this resid if needed.

0009] Az a manomer, si addition, methyl (meta) avrylate, ethyl (meta) sorylate, irpropyl (meta) kineta) soryiste of the carban maniters 1-24, such as tridecyl (meta) acrylste, octadecyl (meta) of these compounds is one, or they can be used combining two or more sorts, in this arvention, polymentation of the epsilon-caprolactors to the monoester phast with polyhydric alcohol and menochrone (meta) azrylata, the monester ghost; above-nentioned polyhydro sloabol with a sorylata, and isustassyl (meta) acrylate, styreme, yloyl acetute, etc. are mentioned. The number socylate, isopropyl (meta) sorylata, n=butyl (meta) sorylata, isobutyl (ineta) sorylate, tert=butyl (0068) As a hydroxyf-group centent monomer, the compound which cerried out ring apening meta) survista, 2-ethylisavri sorvista, n-octyl (meta) sorvista, sorvista Alkyl acrysic acids, such as 2-hydroxysthy (meta) acrysite, hydroxypropyi (mata) acrylate, 2. 3dillwerewy butyl (meta) acrylate, 4-frydroxy butyl (meta) scrylate, and polyethylene-glycol methaciyac acid and an aprylic acid, or a methaciydic acid is manitoned. "vinyt"2"pyrroldons and 4"vinytpyridins; allylanine etc. is mentioned.

dinetiylaminoethy (meta) saylamide. Aronatio series noogen-containing monomers, such us a

8970]. As the abave-mentioned until and system resin, the need as sociepted in the polyurethans JP.49-988.B. JP.48-33194.B. JP.50-19027.B. and JP.53-29176.B. As an approach of distributing ar dissolving polycochians resm underwater in stability. the following approach dan be used, for which contrists of polyel and disporpanate, such as polyester polyol and polyether polyel. Diel, distributed or dissolved in stability can be used suitably, and a well-known thing can be used Chain expanding is carried out under sxistence of the chain expanding agent which is a law inderwater midely (for example, JP 42-24192,B ---) Refer to JP,42-24194.B, JP,42-5118.B, molecular weight compound with two or more active trydrogen, such as domine, what was soryiste (mets)" means acrylate or methaciylists

2011] (1) How to give a hydrophile property, and distribute or dissolve undergater by self-

ts cust as an ocuse, sipplied a ultered, a mercaptass on ambe, and sodium bispliffe, saing an sitter and machanical areasing force. How to this with water / emulsifier / chain expanding affeation by introducing sorieity raskoals, such as a hydroxyl group, an arano group, and a 21-27 How to distribute compulsorib underweber the palyarethere polymer when blocked t the unethans polymor which furthermore tops an end isosyawate radical, and to perform objustiving pulyiner or and cacepanate radical vincin the reaction completed by block oxyl group, into the side chain or will of a polyurethane adigmen.

rethans main raw oraterial, and distribute or disserve in water underwater as metable 3] (3) How to use the rester-soluble polyel like a palyethylene glycol as polyel of a

attraitation and macromelecule marchhostion to coincidence using mechanical shearing

4 About the above-mentioned distribution or the dissolution anothero, it is not limited to ingle approach by the above-mentioned polymethans system reain, and the mixture ned by each approach can also be used for it

If As discurvance which can be used for composition of the above-mentioned polyurethans thany -4 4'-biplienylene dr-sacyanste, p-xylylene disocyanste, m-zylylene disocyanste. 1, SOSHIANATO metry) cyclahexanone, 1. 4-10 SOSHIAMATO metry) cyclohexanore, 4. a eaphrethere dispoyerate, in phenylene dispoyanate, 2, 4-naphthalene dispoyanate, 3, the Jonath 2. 4 "takinane dispoyanate, 2. 8 "tolylane disposyminta, hoxamethylana di ispoyanate, oyanate. 2, 4"tolylene disocyanate. 2, 6"tolylene diseavanate, p"phenylene disocyanate, sonsd Specifically Hazamethylene Srispoyanate, Fetransdipjene Srispoyapate, 3.3-SOSHIANATO cyclohezanova, 4, 4"-rrethylenebis (cyclohexyl isocypoate) Isocyhorane am read The dispoyanate of anomatic sectes, as alloyche group, and alghade series is metnyl -4, 4'-biphenylene di-sacysnate, 4, 4'-bahenylene di-isocyanate, etc. are

6) as the commercial item of the above-mentioned polyurethane system resin -- hide run 330 -- said -- HW-340 -- said -- HW-350 (ail are the Destippon hit. & Chenicais, Inc. aspecially isophorone desopyanate are I snung these I desirable.

s) and super FREX 100 --- said --- 150, this F-3436D (at are the Dai-lithi Kosvo Selvettu Co. 7) As the above-mentioned polyvinyl alcohol resin, it is desirable that it is 87% or more of make) etc can be mentioned

soned polyoxyethylene chain, and the above-mentioned polyexypresydene chain combined in d full sepontification polyviny idealibl whenever (seponfication) especially, and it is estable arcyalkylene chast, for example, the polyethiniene glycol, the polypsopylene glycol, the aboveringi alcohol whenever [saporitication] and it is gestrable that it is 98% or more of the so-8) The blocking pulvoxy silvifore givest which what has a polycayethylene chain or a axypropylene chain could use suitably as reasn which has the above-mentioned nember ayange molecular weight is within the lants of 3,000~100,000).

3) As the above-mentioned obelin-carboxylic-waist system resm, water-dependent at least isne and a propylene, and polymarization nature susatus ated narboxyst acid] ** and resin turated compaind to the dispersion liquid of this copalymen, and comes to construct a sort of] or water soluble resin chosen from two sorts, capalymer (of alefets, such as hich adds and sames out the emulsion polymerization of the polymerization asture shape of a block can be mentioned

0] The above-montioned condigmer **s are one sort of an defin and unsaturated carboxylic capolymer ** it is suitable that the content of this unsaturated carboxylis acid is 5 - 405 of such as an earylic acid (meta) and a making soid, or two sosts or more of copolymers, in neart of within the finite presensity three to 80% of the weight, and the seid radiost in a ye in a particle further, can be used.

1) The above-resorbined resid we is budge formation resin which adds and carries out the recigation rature unsaturated compound the viryl monomers enumerated, for example by seen pelymentation of the pelymentation nature insabinated compound to the water erson of copolymer **, and comes to construct a bridge in a particle further. As this dymer can be distributed in water by neutralizing by the alkab

explanation of and water-dispersion or water-soluble acrytic rean are mentiousd, and one sur-

section from pends, such as the stability of liquid, and ante-corresiveness, to the solid content sesizable within the limits of the 10 - 2,000 weight section, especially the 100 - 1,000 weight 10082] The Menting ratio of coat of an aquasity organic high molecular compound (C) has :00 weight section of the equipalty liquid (A) containing titamen. or two sorts or more our he used, choosing them suitably.

antimierobie agant, vvs.-praefers (a tanne suid, ahvus seid, hørretriazu), atv.), a colvr pisment, sn extandar, and a rust preventore pisment, can be contained if heedelt in addition to the above-OUSA] In a surface treatment agent, pigments, such se a thousarer a surface active agent, an (9063) Since a surface treatment agent serves as a stable houid in neutrality or an acid fight. (0085) Moreover, it can be diluted and used for a surface treatment agent if needed with aspecially its PHs 1-7, especially range of 1-5 are destrable. nentioned component.

alloy mating steel plate currently sold by the trade name of "gai berium" and "Galle Hwang"), an plate this invention, it is not restricted and editinglished sheet steel, a het-dip zinc-gosted carbon stast sheet, an efectrolytic zinc-coated carben steel sheet, an iron-zinc allay plating steel plate. starriuum plating steet plate, an aluminon plate, etc. can be mentioned, Moreover, although the tydrophilic solvents, such as a methanol, ethanut, isomopy's slochol, an ethylene gysol system. (9067) Especially as a substrate metallic material used for the paint steel plats of paint steel a mokef-zinc alloy plating steel plate, an aluminum-zinc alloy plating steel plate (for example, non-processed thing is usually suitable as a substrate metallic material. even if it uses it for what performed diemical conversion, such as chromate treatment, phosphonic racid zinc processing, and compound axide-film processing, there is especially no problem, (1088) Next, the paint steel plate of this evention is explained to a detail and a propylane glycol system

[0089] A surface treatment agent can be painted on a substrate metalite material (assentiast) by the method of application of itself known, for example, dip coating, shower paint, spray painting, (2088) The front face of the above mentioned substrate matalic material is made to apply and range of 0 1-3 micrometers is usually desirable 0.001-10 micrometers. If engine perfermance. (8090) Moreover, especially as designation coat thickness of a surface treatment agent, the ponditions from which a material attainment maximum temperature bacomes about 60~250 red coasing, what oppiriting, etc. It is suitable for the desicoation conditions of a surface treatment agent to make it usually dry for about 2 seconds to about 30 minutes on the dry said surface treatment agent, and a surface treatment cout is formed.

such as consision reastance and a water resisting property, is inferior when sur to less than

0.001 morameters, and it exceeds 10 micrometers on the other hand, since the surface

treatment film will trush or workability will tall, it is not desirable.

showerner to the contract treatment and What is necessary is for there to be especially no limit water genetype coating, a fine-particles moid opaing, etc from the hardening method, and hom the appearance of the paint film obtained by spphyling a confine constituent and drying, although (0991) A finishing paint film is covered without minding through an under cost paint film on the by the class of the primer and top cost, and just to select it suitably according to the pursons it can classify into a coloring coating, a matalic paint, a class coating, etc., it can use all for a approaches, such as two quart 1 BEKU, two quart 2 BEKU, and twee quart 1 BEKU, and may (0033) Furthermore, organic coaling which has functionality, such as tubricity and fingesprintproof nature, it addition to the top ever aiming at the usual beautiful decoration can also be For example, a coating constituent is baked on the solvent noid costing from the gestalt, a 0092] Albough a finishing paint film may be an one guart (252KU mold, it can use though form a timeharg paint film through a middle-coat paint film on an under coat point fem. hardening mold costing, a photo-coving mold coating, an air drying scaling, sic. again. applied as freighting

Otified What is necessary is to be able to use the object for building materials, the object for nouselistic electric sophences, the object for automobiles, the object for cars ato for time

lar things, such as a precedit privil steel pinte, reli coasing, curtain flow coasing, sto. sse used cation of a paint steal plate that frene is expecially no limit in the application which is using with steel plate conventionally, and post to select parts of the prants and top coat salably the cunfiguration of the application and a costoc absect ato, For example, when a spray, a n, electrodeposition, etc. are suitable in painting to what was fabricated, and pasiting to

et of the invention; it is thought that this invention produces the tollowing effectiveness

etc act as a metaind etching agant, and on the other hand, with the aquesty aquid (A) and actived and a pasit steel plate with very high anti-corresiveness and endurance is obtained tion for exemple, by pointing and heating to metal bases, such as a steel plate, and forming aquosity organic high molecular compound (C) containing thankan it excels in adhesion with h constitutes a surface treatment agent, metal hydrofluoric soid, a metal hydrofluoric soid rface treatment east The phaspionor-writt system compound which is the (B) companser. therist, that in which an oxygen panetrable and steam penetrable snyll coat is formed is 0] The surface treatment agent which has the shove-mentioned configuration in this having the above-mentioned configuration.

nucle.] Harasiter, an example and the example of a comparison are given and this invention is 10 on with distilled water and hydroxylation titanium was settled. With distilled water, len or ained still more concretely. Mereafter the "weight section" and "5 of the weight" are meant nple of manufacture manufacture I titanium tetracitiondes of titanium system aquosity liquid hum system aquosity liquid (A1) of 2% of solid content with the viscosity centalising thankum 8) Aquedus ammonia (1.8) was dropped of the solution which set five or of 90% solutions of % solutions of hydragen peraxide solution was added, they were stirred after cresting, and section" and "t", respectively. This overtion is not restricted to the following examples.

or it riped at 25 degrees C after that for 3 hours, and blazions system aquasity liquid (A2) of Wasturn 2 tetrapod iscripropoxytizativity 10 section, and the isor-propanol 10 section) it for 9) it was dropped agitating at 20 degrees C in the mixture of the 30% hydrogen-peroxidetion 10 section and the delanged water 100 section having covered [ut the example of I solid content of yellow transparance which is victors for a while was retained silow translucence was obtained.

ufacture conditions using the triner of tetra-iso-propoxytitesions isstead of the tetra-saexerciale of manufacture of example of manufacture 3 Glashum system aquosity liquid (A2). unytitament of the exemple of menufactore of example of manufactore 4 titunian system 0) I tarium system squestly liquid (A3) of 25 of volid partent was obtained on the same 1) Titanium system are soity inquid (A4) of 2% of solid content was obtained on the same

(2) In the example of manufacture of example of manufacture 5 trianium system aguosity sity light (A2).

s, it riped at 80 mars degrees C for 3 hours, and titemann system account Equid (A5) of 25 3] The example of merufacture 6 startim system water solution (A3) was neat-treated at d (A2), hydrogen perands solution was drenged over 1 han at 50 degree C of weeker 3 olid content was catained

H) The mixture of the expression of mandastare? Intraped isomproporgidation to section agrees C for 6 hours, and bitanium system aguasity liquid (A6) of 2% of solid cantent with slucent white yellow was obtained

the isomproporal 10 applies was drapped agitating at 10 degrees C in the mixture of the five ions (solid content), the 30% hydrogen-perophle-solution 10 section, and the deconized weter 1 at 10 degrees C siter that for 24 nours, and bluman system equosity inpad (A2) of 25 of S) in the 4 Thu openings flash of 11 equapped with example of manufacture manufacture 8 section having TKS-sported a for 1 hour (the TAYCA CORP, make, triggious paids ed.). It content of yellow transparence which is viscous for a while was phrained.

and cokorteas resin solution of the noir number 67 { about } will be obtained for conversion about 1929, The directrylamino ethanel 108 section was mixed to this resin solution 504 section, and ection, and the scryic-radio 24 section. It is the after [bropping termination] said temperature, and it a reaction is continued for further 5 hours, about 63% of solid content and the transparant the scryin, room water depersion (C1) of 30% of solid content was ultrained by fully staring about the signers 12 section, About 2 brace is required and drapped with the catalyst which consists adiusted to \$5 degrees C. The ability sorviste 1:10 section, the methy methaniylate 68 section. of the 2 and 2"-stratis (2, 4"dinetity) WARERO raths 6 section the monemer mature which thermometer of acrylic rasks, 8++**8. She obsidessator, and the dropping turnel Put in the iscorpoyi sitable 190 section and the temperature after a nitrogen purge and in a flask is consists of the N---tutoxy methylacsylamide 15 section, the 2-hydroxyethyl scripts 38

hand drapping expiriment, sturing heating was carried out and it dissolved in it at inomagenelly. It cooled to 70 degrees C after that, and for 30 minutes was required and Al tr-propanol) amine was obtained by holding at 120 degraes C after propping termination for 2 hours, and completing weight 3,750) 1,850g (0,5 mols), and 1,000g of mixed solvents of methyl isoluty; katons / where 10g isolated preparatively to figuid dropping equipment was dropped, in the meantime, reaction temparature was haid at 70 degrees C. The amne modified apoxy resin of 86% of solid content. =1 / I (weight ratio) to the reactor emissed with the example of night factore many/factore 9 a reaction. The smine modified apoxy resm water dispersion (C2) of 30% of solid content was obtained by mixing 88% of formic solid 25 section to 1,000g of obtained respir, and fully staring stiving equipment of an amine modifind openy resin, a raflux condenser, a tharmometer, and 0106] After adding Epicoat 1009 resin (epexy resin by shell chemistry company, molecular adding water

(0107) The manufacture surface trantment agent S1 (for exemples) of a surface treatment agent after adding water.

treatment agent \$2-311 (for examples) and surface treatment agent 211 - 23 (for the examples The 2% titanism system saussity found (A.) 50 section, the 20% zinconium hydrofumic sould 5 section, the 30% acrylic resist water dispersion (C1) 10 section, and the descrized water 35 0103) Each surface treatment agent was obtained like the example of manufacture of the shove-mentioned surface treatment agent S1 except the combination shown in surface section were biended, and the surface treatment agent 31 was obtained.

Table 1

of a companisoro table 1.



01:0) 5 Brys of the creation method-of-application (1) examples 1-11 of a text coinc and and shows the electrolytic zinch-coated carbon steel sheet of plating coating weight 20 g/m2 of one the example 1 of a comparison - 3 board Prickness and the surface treatment agent which

第25年が発生を100mmのからから、100mmのからは、100mmののは、100mmののは、100mmののでは、100mmのできた。100mmの

http://www.hadl.mpit.go.jp/cgr-bin/tran/web.cgj.ege

JP 2002-275542,A IDETAILED DESCRIPTION!

which PMI (the highest attainment temperature of a steel plate) becomes 100 degrees O in realish thickness aught he set to 13 nacrometers, and it oosid be bursed on the conditions scords, and each test color card was created Subsequently, on each obtained processing presters, and it could be burned on the conditions which become PMT120 degree C at 20 wand-ized resin hand) was painted so that desiccation thickness night be set to 3 KOSUMA 2050 (the Kensal Paint Co. Ltd mains, a trade name, an acrylic / salos in the above-mentioned table 1 on it after cleaning washing were painted so that nds, and each test panel was prested.

med test color card. The test result is shown in the after-mentioned table 2. The trist was 3 Con osion resistance and athesion of the upper paint film were examined to each ormed according to the following test method

at which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and Adhesion of the upper paint film it pointed so that designation thickness might became a oplor card with 30 micrometers about Amylac #1000 White (the hansai Paint Go., Ltd. make. avation thickness might become a test color card with 30 micrometers about serious kuron 4) White (the Karsai Paint Co., 1,td. make, heat-curing moid scrylic resis contag, white), and do nist, generating extent of less than 50% and evolute rust is Ligenerating extent of white f generating extent of less than 5% of paint flan area, and confide rust / seas / 5% or more illed to 22371 was performed till 240 hours, and the following criteria estimated extent of ees C. and the top cost plate "I was cotsined. Moreaver, independently, it painted so that it the top cost piste -1 and the top cost piste -2 which were obtained the blenish of 11 uid be burned for 20 minutes at 150 degrees C, and the top cost plate -2 was obtained 2) Correston respetance. To the test color card which carried out the seal of the edge "curing mold alkyd resin ocating, white), and it could be borned for 20 minutes at 130 the part and finalmade surface part of a test votor cord, it is US. The soft suray test Last of the paint film side at the time of 120-have progress and 240-hour progress paint rian | 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area

in which 3-10 extellations of the cupper paint film 1-2 extellations of the brupper paint film et of the upper paint fan at the lans of sticking cellociums adiusive tans in this saughes sociatived to be exfolistions of the upper paint film are not accepted to be at all are gied ten or more exfoliations of the upper pant film are accepted.

y desotion each which evacties a base with a kinde was put ago the paint film side in a gold

are, and 100 ands of how shake were created. The following criteria estimated exfoliation



3) After cleaning weathing and on it the het—sip zincr-coated carbon steel sheet of plating ing weight (20 g/m2 of 0 4nm of the method-of-application (2) exemples 12-22 and the

Oo, 1.td make, a polyester resm system coating, väite) so that desionation thickness may be set degrees. O in 40 seconds, and has the upper paint flim way created. About these test color cards, findences might be set to this micrometers in the above-mentioned surface brainnent agent, and seconds. Subsequently each test odior card which paints KP color 1580 White (the Karsal Paint denaturation epoxy system coating so that desicoation thickness may be set to 5 monameters. to 18 micrometers, bakes on this primer cost on the conditions from which PMT becomes 215 performed. The test result is shown in the after-mentioned table 3. Each trial was performed exemple 4 of a comparison - 6 board throtingss and one side was painted to that designation he processing date was created on the conditions from width PMT this highest attainment and a paint fain is formed on the conditions from which PMT becomes 210 degrees C in 20 processing plate top --- NP color 8000 primer (the Nacsai Paint Co. Ltd make ---) Prant a the adhesion of the space paint film and a corresion resistance and damp-proof that were comparature of a steel plate! becomes 100 degrees C in 10 seconds, subsequently, this

at d in which 3-10 extendations of the cupper paint film 1-2 extendations of the burnoer paint film 0116) Achesion of the upper costing. The blanish of 11 every direction each which reaches a base with a faile was put into the paint fin side in a grid pattern, and 100 grids of Jams angle were created. The following criteria estimated exfoliution extent of the upper paint film at the time of sticking ossingliane schesive tape in this squares section, and removing a tape in an according to the following test method.

prepared 4T banding section (part which carried out the paint film side outside, built 180 degrees on both sides of four spacers of D.4mm Hickness, and was propered) in the upper part of a test side surface part of a test culor card which were out in magnitude of 70x150mm and which have performed for 1900 hours. The following orderis estimated generating extent of the white rust in (0117) Carrosion resistance. After carring out the sest of the edge surface part and the lieshswedign, and bisser generating extent of the galeral section (center section without processing 4T bending asotton in the paint plate after a trial, the blister width of face of the expass-out the upper paint film, the sait spray test specified to USS2371 sbout the paint plate which polor card, and prepared the pross-out section in the lower part of a test, polor pard was are accepted to be extellations of the upper paint fin are not sociepted to be still are accepted : ten or more exfoliations of the upper paint film are nocepted Said a cutt.

(Blister generating extent of the general section)

accepted slightly d. in which generating of a remarkable blister is accepted ... generating of a in to an which generating of a blister is not accepted "" or which generating of a blister is Bister width of face of the cross-out section) remarkable birster is accepted

a. For leas then 2mm and the single-sided bifater width of face from cicross out, less than 5mm and the single-sided blister width of fince from dicross cut are it the single-sided bilater width of face from a cross cut / loss than 1mm and the shigle-wided bilister width of face from breross cut] June or nore at Zines or more in lines or more.

a. B in which generating of white has is not accepted : slightly, generating and tiwhite rust are quite remarkable and generating and crabite rust are generated by while rust AT Generating extent of the white rust in the bending section?

surface part and Beshraids surface part of a test color card which have the upper paint film. It is accepted slightly --- it in which generating of a remarkable statem is eccepted --- generating of a JS. K5400 The inmidity resistance test was performed according to 9.2.2. Test time usuald be 1000 hours on the conditions whose relative humility the temperature in a humidity resistance (0118) Moistize resistance. About the test color card which carried out the seal of the edge test machine box is 49 degrees C. and is 35 - 10th. The following cutoris estimated bilities at h. in which gamerators of a blisher is not appopted --- y in relative paneraling of a blisher is generating extent of the paint ibn of the best actor card after a trial emarkable bilster is accepted.

			の表の様の			
2000		e.		# P		ě
No		08833	88	20,20,00	47.0017	
56	Г	*	¢	4	2	ľ
Š		R	,	,		1
3			ĸ	4	۰	*
2	Г	9	«	6	2	*
5.7		Y	٠		e	ľ
92		d	×	2	ž.	*
23		*	¥	.0	2	
V)		4	14	35.	2	ľ
58.		×	*	10	ď	ľ
Š		«	el	ae	s	ľ
15		n	,		R	ľ
Ϊ		2	o	,	2	r
E.		о	۰	0	a	ľ
ž		0	8	9	,	ľ

(2) Of them of the anterlock—benginden (c) averaging 2-23 stan due namengle 7-8 stations artificion—1 by Doard Hildman. The offers of the station of the station and the station artificion—1 by Doard Hildman. The offers is the station of the station artificion is the station artificion and the station artificion artificion are below remembrand table in on it is painted as the dissipation in thinkes may be set to OS stations are stationarily and the station artificion are stationarily artificion arti

Oldegreed C, and each test color y and was confred.

I Assure each obtained test color cand, convokien residence and edinesian of a sent film seamwind. The test result is shown in the after-mark-cong table 4. The sink was performed energy to the following yes, nection.

Whenever the principles are particularly and the properties of the principles as been also followed by the principles as been also followed by the principles are properties as the principles are properties as the principles are properties as the principles are presented for first upper practice files at the time of acceptance and principles are principles are presented of the suppers are presented by the principles are presented as the presented as the principles are presented as the principles are presented as the p

Are collections clearly the part is agreenes execution, and removes a team in an interest.

In wheth 5-10 exhibitions of the victore pract film 1-2 axidiatilisms of the boundary paint from compared to be described as the part of the p

to cert in spatializing colors for the general cardioni; or softiage unlocatified best than 10% and or softial securating and best than 10% and to refer in the control ground and which the rotal, provinceting rotation of softial colors of the softial cellular section of the softial cel

the width of face of the cookstructive sentency.

The of the condition of the single sided blacer with of face from coreas, call less than Snam from and Than would be single-risked blacer width of large risked blacer width of large from a coastar of the single risked blacer width of large from braces.

3



	Г	Γ	Ī	
,	,			
	C:	2	le.	
-			L	4
۰	,,		ç	-
-	-	L	ŀ	***************************************
×	ě	۰	*	***************************************
		-	İ.	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e
			Ľ	
	Ŧ	9	8	
			_	
2000	200	2000	3.5	

countries [14] to ERBUS inflammen table, with the netabou-developation (e), despine 25 des and an countries [14] to Comparison / 10] – at 28 titleheast of 0.2 from, atte despinity availant. The according to the contribution of 10 of 1

[10] "If yet wented workship," Lighting a seesal joint pip the rounded it. It all Port is all almost monet Uses I will be a long a seesal joint a statew on 1800 sides of an almost monet Uses I would be a long to the pip to the seesal seesal and a long to the seesal and the seesal seesaa seesal s

O : Gor fees than 1 Junh and Propurent value, less than 5 Junh and Acarteria value and E grourent.

One fees than 1 Junh and Propurent value, less than 5 Junh a run care it Junh a run care width in run it is grant a run care it Junh a run ca

If I State Occupating weaking corrections that can be now which controlled to the Controlled of a set of color and washing the saves mean manyone. It would not written to the basis burnel filled to the color of th

change is sprewhad to be for a when,
[1970] The Tyrood's chandlers regular ("sprool") and parking's was a processing was a professing to set charge and the first charge and the first charge and the first charge is weakerformed by the first charge and the charge and the charge and the first charge and the charge and the charge and the first charge and the charge and the first charge an

fixing of having termod this can too abuilition undervaried [100-dagges C], and having termed that sale observatible have a manual than the having termed having the himself the asset observatible having the himself the alskow well follows of the just fine from an agen end.

or this Rain O'Som that the mayniment virilation midth of those at the death film, issue than row and the transprint and collistics) mythol face at I pushed like voil the institution betalking to it face of it should like voil the institution betalking to it face of it should be about 0 from and the maximism evidentiation whilst follow the result of the collision of the collisi

is the h_1 Librar of proce of CDfirms, our will in Dictars, our seiseased bas indicated on proceed proceedings of the h_2 Library of processor whites. The obliving prefer do seiseased the test under send for more of K laying bean removement his white and lawing accessor the test conference of the sensor of the test of the sensor of the test of the sensor of the test of the sensor of the

— Or mother includes as a sub-content of an all—we width includes the accepted way IV—Y with includes a sub-content of any IV—Y with includes a sub-content of a sub-content of any IV—Y with includes a sub-content of sub-content of a sub-content of a sub-content of a sub-content of sub-conten

"500%) on with a 20thren tenquestion [in tension rate / a part for / and temperature of 20 sea 2) or according, it is prolowing principle askinhabed. There was of the weenages, it is 30°W, tess than form, and we lief, if then to more in 30°C. Sean or more, and Octob / Sean co. on or they are 20°C, as than 50°C, as than 50°C, and 50°C, fees than 30°C, and 10°C, fees than 30°C, fe

9 i	6		6	0	0	c	100	C	0	o	0	×	CV.	Q
84 84 86	c	c	0	0	c	3	0	c	c	0	0	o	0	0
	0	0	i.	þ	8	C	0	0	0	63	0	þ	0	5
17.5	0	0	c	0	2	•	0	0	C	O	0	2	4	
S di H OK S di	c.	0	b	0	0	0	ÇS	0	0	o	0	0	ç	ď
No. 17	8	Ö	100	0	C	0	0	3	o	0	Ö	0	₫	0
None	3	25	2	3.	98	3.6	ć5	80	38	3.5	2.5	135	2.5	113
		3	200	3.	600	883	26.80	18.4	2	17 27 36	46.43	36		71.6

netation done]